

THESE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Georges GUIHENEUF

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

.....

EFFETS DE SUBSTITUANT SUR L'ABSORPTION INFRAROUGE ET LA BASICITE DU GROUPE CARBONYLE

.....

Soutenue le 17 juin 1974 devant la Commission d'Examen :

MM. C. PINAZZI,
B. WOJTKOWIAK, | Présidents

P. SAUMAGNE, | Examineurs
M. CHABANEL, |
V. LORENZELLI, Invité

THESE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Georges GUIHENEUF

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

EFFETS DE SUBSTITUANT

SUR L'ABSORPTION INFRAROUGE

ET LA BASICITE DU GROUPE CARBONYLE

Soutenue le 17 juin 1974 devant la Commission d'Examen :

MM. C. PINAZZI,
B. WOJTKOWIAK, | Présidents

P. SAUMAGNE, | Examineurs
M. CHABANEL, |
V. LORENZELLI, Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555015_0033

Aux miens,

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de l'Université de Nantes. Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Professeur WOJTKOWIAK ma profonde gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée et pour le soutien que j'ai toujours trouvé auprès de lui.

Que Monsieur le Professeur PINAZZI qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et Messieurs les Professeurs SAUMAGNE, CHABANEL et LORENZELLI, qui ont bien voulu juger ce travail, veuillent bien croire à ma profonde reconnaissance.

Monsieur LAURENCE a contribué, par ses conseils, au développement de ces recherches ; qu'il trouve ici toute mon amicale reconnaissance.

Ce travail a été facilité par l'aide que m'ont apportée tous les membres du laboratoire, en particulier Mesdames LUCON et RANNOU et Monsieur BERTHELOT, je les remercie vivement.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
PREMIERE PARTIE – INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT MOLECULAIRE SUR L'ABSORPTION ν_{CO}	3
CHAPITRE I – DETERMINATION DES FREQUENCES ET DES INTENSITES INTEGREES DU VIBRATEUR ν_{CO}	5
I – Origine des multiplets CO	5
II – Résultats	22
CHAPITRE II – RELATIONS PROPRIETES – EFFETS DE SUBSTITUANT.....	31
I – Facteurs de perturbation des propriétés étudiées	32
II – Facteurs caractéristiques des substituants	38
CHAPITRE III – RELATIONS PROPRIETES – CONSTANTES DE SUBSTITUANT.....	45
I – Echelles de constantes σ	46
II – Résultats	49
III – L'absorption ν_{CO} et les constantes de substituant.....	53
DEUXIEME PARTIE – CARACTERE DONNEUR D'ELECTRON DES COMPOSES CARBONYLES.....	63
CHAPITRE I – COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE IODE – COMPOSES CARBONYLES.....	65
I – Détermination des constantes et enthalpies de formation des complexes	66
II – Résultats.....	74
III – Site de fixation de l'iode.....	78
CHAPITRE II – ECHELLES DE BASICITE DES COMPOSES CARBONYLES...	79
I – Comparaison des échelles de basicité.....	80

II – Association par liaison hydrogène : structure et fréquence de la bande OH associée.....	84
CHAPITRE III – RELATIONS BASICITE — EFFETS DE SUBSTITUANT.....	97
– Relation entre ΔH_{I_2} et les constantes de substituant.....	97
TROISIEME PARTIE — CONSIDERATIONS SUR LES EFFETS ET LES CONSTANTES DE SUBSTITUANT.....	101
CHAPITRE I — EFFETS DES SUBSTITUANTS.....	103
I – Les substituants H, CH ₃ , C ₂ H ₅ , CH(CH ₃) ₂ et C(CH ₃) ₃	103
II – Les substituants OR et SR.....	105
III – Les substituants NR ₂	106
IV – Les substituants polyaromatiques.....	107
CHAPITRE II – CONSTANTES DE SUBSTITUANTS	109
CONCLUSION.....	111
APPENDICE I	113
APPENDICE II	115
APPENDICE III	119
BIBLIOGRAPHIE.....	123

■■■■■■■■■■

INTRODUCTION

Le domaine d'application des relations linéaires d'enthalpie libre à un paramètre : $P_x - P_o = p\sigma^{(*)}$ ou à deux paramètres $P_x - P_o = \rho_I\sigma_I + \rho_R\sigma_R^{(*)}$ a été progressivement étendu à des composés $X-G-Y$ de structure très différente (1-2). Le groupe G transmetteur des effets du substituant X au groupe fonctionnel Y peut être :

- un cycle benzénique méta et para substitué (3) ou orthosubstitué (4)
- un noyau naphthalénique (5) ou hétéroarénique (6)
- un groupe cyclopropanique (7)
- une double ou une triple liaison (7) et différentes chaînes aliphatiques (8).

Par rapport à ces séries, les composés carbonylés X_1COX_2 constituent un ensemble particulier puisque la double liaison carbone-oxygène joue le double rôle de groupe fonctionnel et transmetteur. L'extension des relations linéaires d'enthalpie libre à ces composés ne sera possible que si les effets électroniques de substituant demeurent — lorsque le substituant et le groupe fonctionnel sont directement liés — les facteurs essentiels de variation des propriétés. De plus, ces relations ne seront rattachées à celles déjà observées que si les facteurs σ , définis pour les molécules $X-G-Y$ restent valables pour les molécules X_1COX_2 . Seule l'étude systématique de l'influence des substituants sur diverses propriétés, fondée sur l'analyse statistique des corrélations linéaires existant entre les propriétés ou entre les propriétés et les paramètres empiriques de substituant, permettra de montrer que ces conditions sont vérifiées. La validité de cette analyse et des conclusions dépendra de la représentativité de l'échantillon étudié par rapport à l'ensemble des substituants, aussi toutes les classes de substituants selon Ingold (9) (donneurs et attracteurs par effet

P_o et P_x : propriété physique de la molécule nonsubstituée et substituée ; $\sigma, \sigma_I, \sigma_R$: facteur caractérisant les effets des substituants ; p : constante de proportionnalité.

inductif et mésomère) devront être représentées. Il sera également nécessaire d'éliminer les composés présentant une tension de cycle ou ceux dans lesquels se manifestent des effets stériques. Le nombre limité de substituants rend peu significatives les quelques relations établies jusqu'à présent entre les propriétés du groupe carbonyle – fréquences ν_{CO} et basicités (10) – et les constantes σ mais elles permettent de penser que ces propriétés seront adaptées à l'étude des effets de substituant.

Dans une première partie, nous mesurerons les fréquences ν_{CO} de divers composés carbonylés. Puis nous déterminerons deux autres grandeurs caractéristiques des vibreurs ν_{CO} : leurs intensités intégrées et leurs sensibilités aux effets de solvant. La comparaison des variations de chacune de ces propriétés nous conduira à la définition d'un modèle des effets de substituant qui servira de base à la recherche d'éventuelles relations avec les constantes de substituant.

Dans une seconde partie, nous proposerons une échelle des basicités des groupes carbonyles fondée sur leurs enthalpies de complexation avec l'iode. Celle-ci nous permettra de préciser les résultats obtenus à partir des propriétés du vibreur ν_{CO} et de définir, pour les molécules X_1COX_2 , les limites de validité des relations linéaires d'enthalpie libre.

■■■■■■■

PREMIERE PARTIE

INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT MOLECULAIRE

SUR L'ABSORPTION ν_{CO}

CHAPITRE I

DETERMINATION DES FREQUENCES ET DES INTENSITES INTEGREES DU VIBRATEUR ν_{CO}

I - ORIGINE DES MULTIPLETS CO

Certains composés présentent dans la région $\nu_{C=O}$ une absorption complexe due à deux ou plusieurs bandes qui se recouvrent. Toutes les fréquences sont mesurées en solutions très diluées et aucune variation des intensités relatives n'est observée par dilution *. L'existence de dimères analogues à ceux observés pour les amides (12) est donc à exclure.

L'utilisation de solvants non donneurs de proton élimine également la possibilité d'une association avec le solvant qui laisserait subsister des molécules libres.

L'enregistrement des spectres à température variable ne fait pas apparaître d'augmentation de l'intensité de la bande de basse fréquence. L'hypothèse d'une transition chaude (13) est donc à rejeter ; elle ne permet d'ailleurs pas d'expliquer les variations de fréquence et d'intensité par effet de solvant.

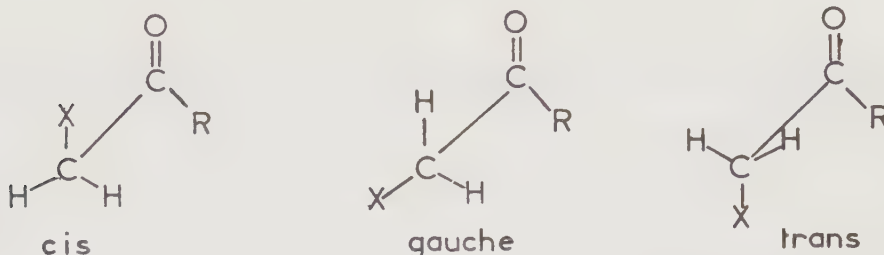
Deux hypothèses que nous examinerons successivement sont à retenir : l'existence d'une isomérisation de rotation ou d'une résonance de Fermi (14).

* Pour les acides, seule la fréquence du monomère a été utilisée et nous nous sommes limités aux solvants apolaires afin d'éviter les associations par liaison hydrogène avec les solvants accepteurs de proton (11).

1° - Isomérisation de rotation

a) Rotation autour des liaisons carbone - carbone

L'étude des moments dipolaires des molécules $Y - COCH_2X$ montre que ces composés présentent différents isomères : cis, gauche et trans.



L'interaction dipolaire entre le groupe carbonyle et la liaison $C-X$ ou le groupe $C=O$ et l'atome X dépend de l'orientation relative des groupes $C=O$ et $C-X$. Il en résulte des variations dans la polarité du carbonyle et à chaque forme correspond une fréquence $\nu_{C=O}$. Celle du conformère cis sera plus élevée que la fréquence $\nu_{C=O}$ de la molécule non substituée alors que celle de la forme gauche ou trans n'est que peu perturbée. Le dédoublement des bandes $\nu_{C=O}$ a été observé pour les cétones (15), les acides (16), les esters (17), les chlorures d'acides (18). En revanche les amides (19) et les aldéhydes (20) α -substitués ne présentent qu'une seule bande bien que l'existence de différents isomères ait été démontrée.

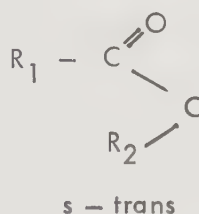
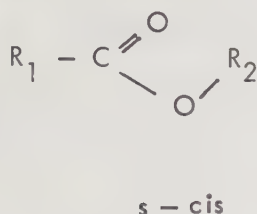
Nous avons étudié, en collaboration avec M. Luçon (21) les acétates d'éthyle α -substitués $X-CH_2COOC_2H_5$ ($X=H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5, OCH_3, OC_2H_5, N(CH_3)_2, F, Cl, Br, I, C \equiv N$) qui possèdent, dans la région $\nu_{C=O}$ une, deux ou trois bandes. La distinction entre les conformères est réalisée à partir d'un enregistrement des spectres dans des solvants de polarité variable. La proportion (et l'intensité de la bande correspondante) du rotamère ayant le moment dipolaire global le plus élevé s'accroît avec la polarité du solvant.

Sauf pour les halogènes, la relation fréquence - substituant n'est pas simple. Nous avons montré que cette complexité résulte d'interactions entre le

groupe carbonyle et les doublets libres des substituants. Ces interactions dépendent de la géométrie de la molécule ; elles seront modifiées non seulement par les rotations autour des liaisons carbone (CO) — carbone (α) mais également, pour un rotamère donné par les rotations secondaires carbone (α) — premier atome du groupe substituant (N R_2 ou O R).

b) Rotation autour des liaisons carbone — oxygène

La rotation autour de la liaison simple C—O conduit, pour les esters, à deux isomères : s-cis et s-trans.



Dans les carbonates, la combinaison des deux rotations C—O aboutit à trois formes possibles : s cis — s cis , s cis — s trans, s trans — s trans.

Les résultats concordants d'investigations menées avec des techniques différentes (moments dipolaires, spectroscopie infrarouge et Raman, micro-ondes, RMN, diffraction électronique) permettent d'affirmer que l'isomère s-cis des esters ou s-cis-s-cis des carbonates est le plus stable (22). Il est souvent le seul présent.

Oki et Nakanishi (23-27) ont étudié l'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ d'un grand nombre de composés de ce type. Tous les acétates d'alkyles n'existent que sous une seule forme (24). Les bandes doubles observées pour les alkyles secondaires et tertiaires, particulièrement pour l'isopropyle et le t-butyle sont dues, selon ces auteurs, à des résonances de Fermi et non à des isomères de rotation comme l'avaient proposé Unwin et Morgan (28). Les carbonates de diméthyle et de diéthyle sont uniquement s-cis — s-cis. Seul parmi les composés étudiés ici, le formiate d'isopropyle présente, dans les solvants les plus polaires (CH_3CN et CHCl_3) une deuxième bande située à un nombre d'onde supérieur à celui de la bande principale. Oki et Nakaniski (23) l'ont attribué à l'isomère s-trans. Dans le tétrachlorure de

carbone (solvant utilisé pour la détermination des intensités intégrées), cette bande secondaire a une intensité nulle aussi le formiate d'isopropyle a pu faire l'objet d'une étude complète.

c) Conclusion

Pour les composés présentant une isomérisie de rotation, seules les fréquences $\nu_{C=O}$ sont accessibles, après une résolution éventuelle du massif en ses composantes. Les intensités intégrées ne peuvent être calculées. Leur détermination suppose le calcul simultané de la proportion de chaque conformère, ce qui ne peut être réalisé avec précision. Nous avons donc éliminé tous les substituants CH_2X ou CHX_2 à l'exception des groupes alkyles habituellement inclus dans les études d'effet de substituant. Pour les mêmes raisons, aucune amide secondaire n'a été retenue. Enfin, seuls les esters, carbonates ou carbamates présentant une conformation s-cis seront étudiés.

2° - Résonances de Fermi

Des résonances de Fermi (14) affectant la bande $\nu_{C=O}$ ont été décelées dans le spectre infrarouge de nombreux composés carbonylés : le chlorure de benzoyle et ses dérivés substitués (29-31), les chlorures d'acides polyaromatiques (32), diverses cétones ou carbonates cycliques (33, 34, 35), le 1-pyrénaldéhyde (36), les acétates de phényle et naphtyle (37), les telluroesters aryliques (38) et le 2-acétylthiophène (39). Il s'agit d'une perturbation mutuelle de deux niveaux vibrationnels d'énergie E_1^0 et E_2^0 de même symétrie. Il y a combinaison pour donner deux nouveaux niveaux d'énergie E_1 et E_2 (fig. 1).

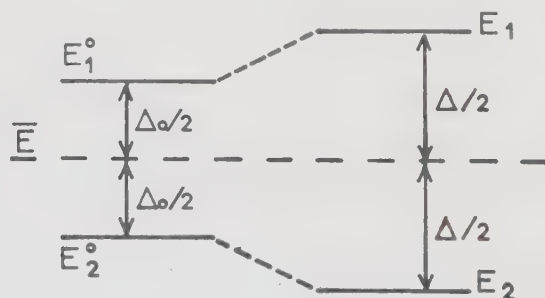


Fig. 1. — Niveaux d'énergie vibrationnelle.

Les énergies des niveaux sont liées par l'expression :

$$E_1 \text{ ou } E_2 = \frac{1}{2} (E_1^0 + E_2^0) \pm \Delta/2 \quad (I)$$

où Δ , la séparation des bandes en résonance est donnée par :

$$\Delta = (\Delta_o^2 + 4 W_{12}^2)^{1/2} \quad (II)$$

W_{12} représente l'énergie de perturbation et $\Delta_o = E_1^0 - E_2^0$ est la séparation initiale des niveaux.

La résonance intervient entre la bande CO et une bande de combinaison ou une harmonique. Si l'on désigne par I_{CO}^0 et I^0 leurs intensités respectives à l'état non perturbé, I_{CO} et I à l'état perturbé, on montre que (40) :

$$\frac{I_{CO}}{I} = \left[\frac{[(\Delta + \Delta_o) I_{CO}^0]^{1/2} - [(\Delta - \Delta_o) I^0]^{1/2}}{[(\Delta - \Delta_o) I_{CO}^0]^{1/2} + [(\Delta + \Delta_o) I^0]^{1/2}} \right]^2 \quad (III)$$

En l'absence de résonance, l'intensité de la bande harmonique ou de combinaison est très faible ($I_{CO}^0 \gg I^0$) et l'expression (III) se simplifie :

$$R = \frac{I_{CO}}{I} = \frac{\Delta + \Delta_o}{\Delta - \Delta_o} \quad (IV)$$

Cette expression permet de calculer Δ_o connaissant les valeurs Δ et le rapport R des intensités apparentes :

$$\Delta_o = \Delta \frac{(R-1)}{R+1} \quad (V)$$

a) Mise en évidence d'une résonance de Fermi

Nous avons utilisé la méthode des effets de solvant (41) pour mettre en évidence les résonances de Fermi. Cette technique est beaucoup mieux adaptée à notre étude que celle des substitutions isotopiques (42) qui ne permet pas la

détermination des fréquences d'absorption non perturbées. Elle consiste à étudier les bandes susceptibles d'entrer en résonance dans une large gamme de solvants. Les solvants affectent différemment les énergies des deux niveaux vibrationnels, ce qui entraîne une variation de la résonance de Fermi en passant d'un solvant à un autre. Il en résulte une évolution régulière du rapport des intensités des bandes. Nous illustrerons cette méthode par son application à la N,N-Diphénylformamide. Les nombres d'ondes observés, les rapports des intensités des bandes, les séparations Δ_o et les fréquences corrigées à l'aide des formules (I) et (V) sont reportés dans le tableau I, les spectres enregistrés dans divers solvants sur la fig. 2 a.

Tableau I – Résonance de Fermi $\text{HCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Solvants	$\bar{\nu}_{\text{expérimentaux}}$	Δ	$R = \frac{I_{\text{CO}}}{I}$	Δ_o	$\bar{\nu}$ corrigés **	
					$\bar{\nu}_h$ ou comb	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$
C_5H_{12}	1714,3 – 1703,9	10,4	1,27 (0,78)*	2,6	1707,8	1710,4
C_7H_{16}	1713,6 – 1703	10,6	1,02 (0,98)*	0,2	1708,2	1708,4
C_6H_{12}	1713,2 – 1702,7	10,5	1,19	0,9	1708,4	1707,5
Fréon 113	1713,9 – 1699,8	14,1	2,53	6,1	1709,9	1703,8
C_2Cl_4	1712 – 1698,6	13,4	3,5	5	1707,8	1702,8
CCl_4	1711,9 – 1696,9	15	3,55	8,4	1708,7	1700,3
CS_2	1710,2 – 1695,7	14,5	4,95	9	1707,5	1698,5
Dioxanne	1711,1 – 1692,1	19	11	15,8	1709,5	1693,7
CH_3CN	1717,4 – 1687,4	30	20	27	1715,9	1688,9
CH_2Cl_2	1685,8	–	–			1685,8
CHCl_3	1681,3	–	–			1681,3

* $R = \frac{I_{\text{bande basse fréquence}}}{I_{\text{bande haute fréquence}}}$

** $\bar{\nu}_h$ ou comb : nombre d'ondes de la bande harmonique ou de combinaison

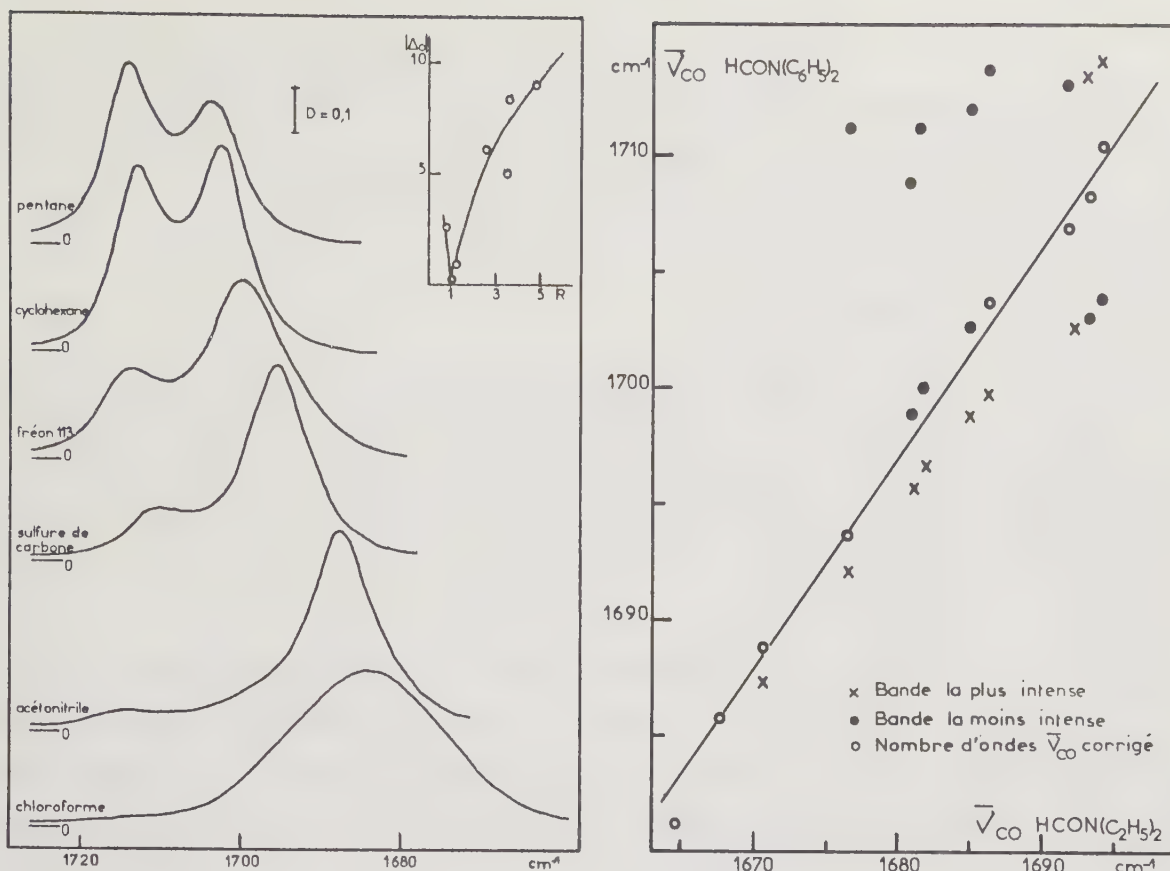


Fig. 2.— a) Allure du massif ν_{CO} du $\text{HCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ dans divers solvants.
b) Relation entre R et $|\Delta_0|$

c) Nombres d'ondes des maxima du $\text{HCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en fonction de ceux du $\text{HCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Dans l'heptane et le pentane, la bande située vers les grands nombres d'ondes est plus intense, puis en passant au cyclohexane et au fréon 113 les intensités s'inversent. Du C_2Cl_4 au CH_3CN , l'intensité de la bande la plus élevée diminue pour disparaître complètement dans le dichlorométhane et le chloroforme. Cette dépendance entre l'écart des bandes Δ et le rapport des intensités caractérise la résonance de Fermi. La fig. 2b illustre la relation entre R et Δ_0 , elle montre le point de résonance maximum, pour $\Delta_0 = 0$ (pratiquement pour l'heptane) ainsi que l'inversion des niveaux entre l'heptane et le cyclohexane.

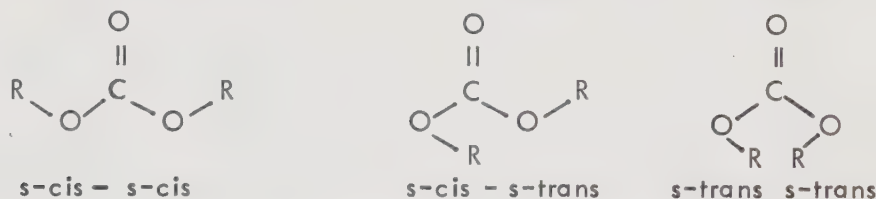
Sur le graphique de la fig. 2c, nous avons porté les nombres d'ondes expérimentaux de la N,N-diphénylformamide en fonction de ceux de la N,N-diéthylformamide dans les mêmes solvants ; nous avons également porté les nombres d'ondes $\bar{\nu}_{CO}$ corrigés. Bellamy et Williams ont montré (45) que les fréquences ν_{CO} de deux composés carbonylés mesurées dans différents solvants sont reliées linéairement.

Or il n'apparaît sur la figure 2c aucune corrélation lorsque l'on considère les nombres d'ondes expérimentaux ; en revanche, cette linéarité est bien observée avec les fréquences ν_{CO} corrigées. Elle apporte une justification à la correction effectuée et confirme l'existence d'une résonance de Fermi.

b) Résultats

Par la méthode des effets de solvant, nous avons montré l'existence de résonance de Fermi (affectant la bande CO) dans la N,N-diphénylformamide, le chlorure de N,N-diphénylcarbamoyl (Tableau II, fig. 3), le 1-acétylnaphtalène (Tableau III, fig. 4), le 2-naphtaldéhyde (Tableau IV, fig. 5), le cyanure de benzoyle (Tableau V, fig. 6).

Nous avons précisé une double résonance pour le carbonate de diphenyle (Tableau VI, fig. 7). Pour ce composé, comme pour l'acétate de phényle (Tableau VII), dans lequel une double résonance a déjà été signalée (37), les corrections de fréquences sont faites en supposant que les résonances ne se produisent pas simultanément dans un solvant donné. Oki et Naganishi (28) ont déjà signalé la présence de ces trois bandes dans la région ν_{CO} du spectre infrarouge du carbonate de diphenyle. Remarquant que parmi les trois conformations possibles de ce composé



seules deux sont vraisemblables (s-cis-s-cis et s-cis-s-trans), ils en ont conclu qu'il fallait attribuer une des trois bandes à une résonance de Fermi.

La considération des conformères permet de prévoir que la bande CO de la forme s-cis - s-trans sera la plus élevée et que son intensité augmentera avec la polarité du milieu. Or la bande située à la plus haute fréquence voit son intensité diminuer en passant du pentane au cyclohexane et disparaît totalement dans le CCl_4 ; il est donc impossible de l'attribuer à l'isomère s-cis-s-trans. La bande intermédiaire ne peut être due à cet isomère car cela conduit à associer la troisième bande, la plus basse, au conformère s-cis - s-cis. Cette attribution serait erronée puisque

Tableau II - Résonance de Fermi : $\text{Cl-CO-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Solvants	$\bar{\nu}$ expérimentaux cm^{-1}	Δ	$R = \frac{I_{\text{CO}}}{I}$	Δ_o	$\bar{\nu}$ corrigés cm^{-1}	
					$\bar{\nu}_{h, \text{comb}}$	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$
C_5H_{12}	1756,9 - 1746,2	10,7	10,2	8,8	1747,1	1755,9
C_7H_{16}	1756,1 - 1746	10,1	8	7,8	1747,1	1754,9
C_6H_{12}	1756,5 - 1747	9,5	7	7,1	1747	1754,1
Fréon 113	1754,2 - 1746,1	8,1	1,06	0,3	1750,3	1750
C_2Cl_4	1752,7 - 1745	7,7	1,03	0,1	1748,8	1748,7
CCl_4	1752,5 - 1743,7	8,8	1,20	0,8	1748,5	1747,8
CS_2	1750 - 1743,4	8,5	1,62	2	1747,8	1745,8
Dioxanne	1754,6 - 1743,8	10,8	3,7	6,1	1752,2	1746,2
CH_3CN	1757 - 1740,4	16,6	7	12,6	1755,3	1742,7
CH_2Cl_2	1753,9 - 1732,9	21	8,1	16,4	1754,7	1738,3
CHCl_3	1753,1 - 1731	22,1	10,4	18,2	1753	1734,8

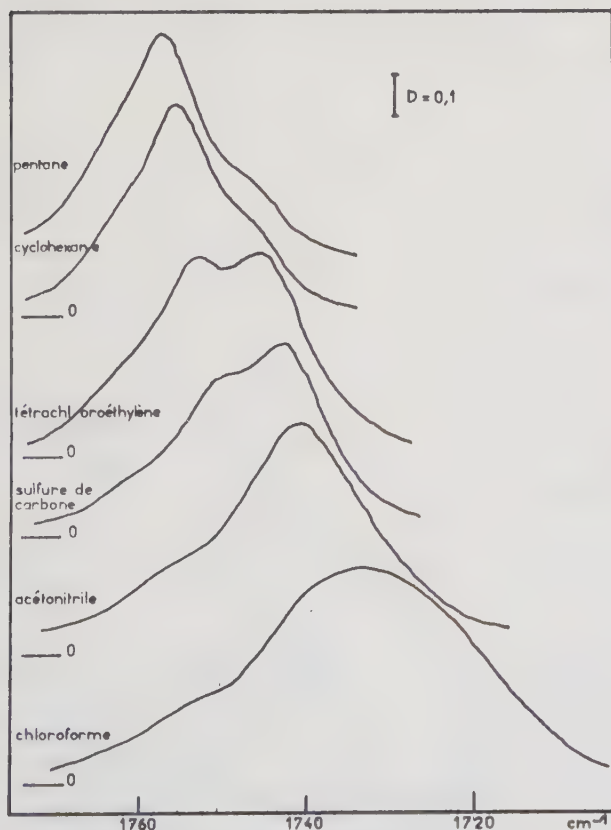
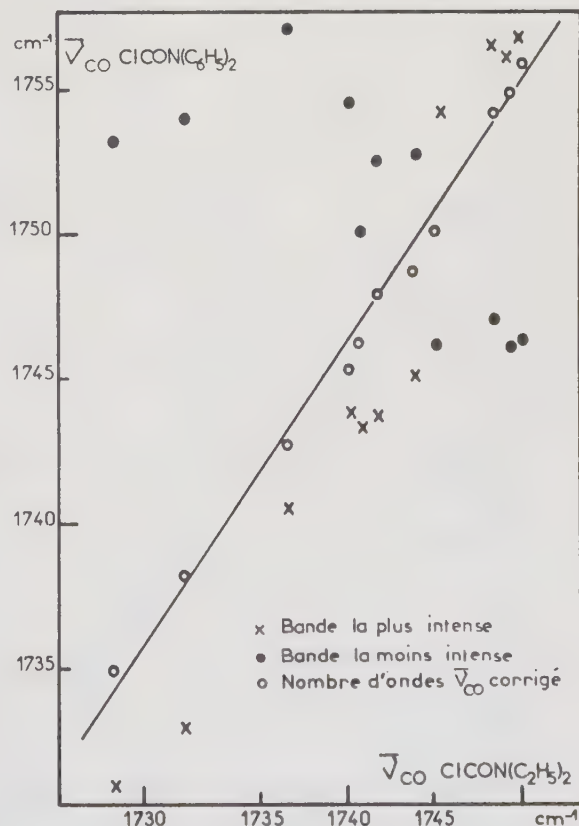


Fig. 3.- a) Allure du massif $\nu_{(\text{CO})}$ du $\text{CICON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ dans divers solvants.



b) Nombres d'ondes des maxima du $\text{CICON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en fonction de ceux du $\text{CICON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Tableau III - Résonance de Fermi : 1-Acétylnaphtalène

Solvants	$\bar{\nu}_{\text{expérimentaux}}$ cm^{-1}	Δ	$R = \frac{I_{\text{CO}}}{I}$	Δ_o	$\bar{\nu}$ corrigés cm^{-1}	
					$\bar{\nu}_h$ ou comb	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$
C_5H_{12}	1692,8 - 1686,7	6,1	2,37	2,5	1688,5	1691
C_7H_{16}	1693 - 1686	7	1,5	1,4	1688,7	1690,2
C_6H_{12}	1691,8 - 1685,5	6,3	1,8	1,7	1687,8	1689,5
Fréon 113	1692,7 - 1685,1	7,6	1,3	1,0	1689,4	1688,4
C_2Cl_4	1692,4 - 1683,3	9,1	2,2	3,4	1689,5	1686,2
CCl_4	1693,3 - 1683,1	10,2	2,6	4,5	1690,5	1685,9
CS_2	1691,2 - 1681,7	9,5	3	4,7	1688,8	1684,1
Dioxanne	1693,5 - 1681,6	11,9	4,4	7,5	1691,3	1683
CH_3CN	1695,2 - 1680,7	14,5	4,7	9,4	1692,6	1683,2
CH_2Cl_2	1693,3 - 1678,9	14,4	5,3	9,8	1691	1681,2
CHCl_3	1694,4 - 1678	16,4	10,8	13,6	1693	1679,4

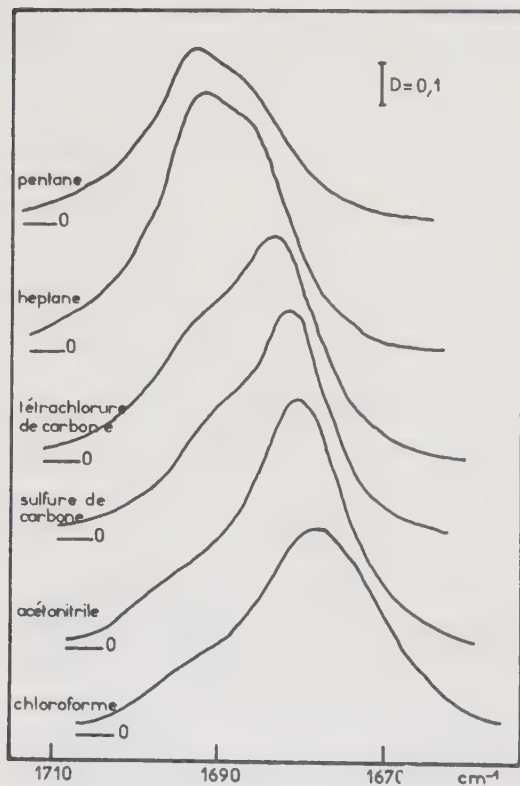
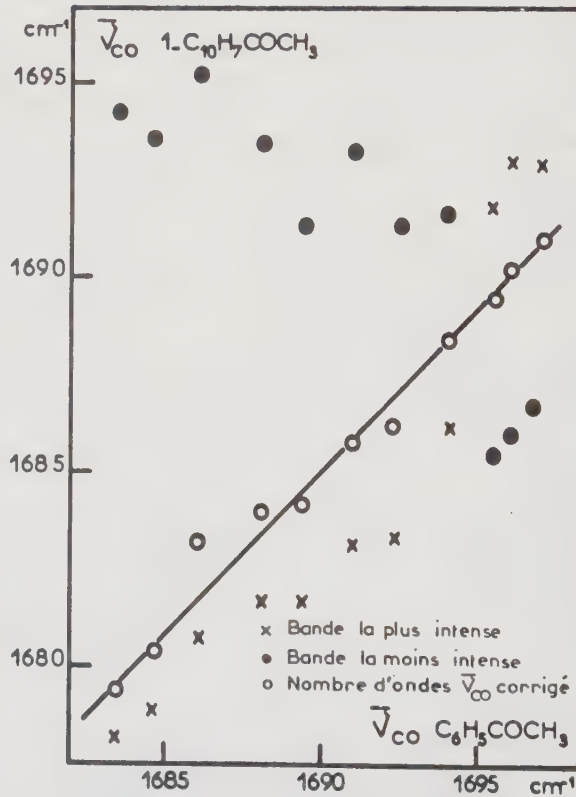


Fig. 4. — a) Allure du massif ν_{CO} du 1-acétylnaphtalène dans divers solvants.



b) Nombres d'ondes des maxima du 1-acétylnaphtalène en fonction de ceux de l'acétophénone.

Tableau IV - Résonance de Fermi : 2 - Naphtaldéhyde

Solvants	$\bar{\nu}_{\text{expérimentaux}}$ cm^{-1}	Δ	$R = \frac{I_{\text{CO}}}{I}$	Δ_0	$\bar{\nu}$ corrigés cm^{-1}	
					$\bar{\nu}_{\text{h ou comb}}$	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$
C_5H_{12}	1713 - 1706	7	2	2,4	1710,7	1708,3
C_7H_{16}	1713 - 1705,6	7,4	2,25	3,4	1711	1707,6
C_6H_{12}	1712,5 - 1704,7	7,8	3	3,9	1710,5	1706,8
Fréon 113	1712,1 - 1703,8	8,3	3,52	5,6	1710,8	1705,2
C_2Cl_4	1710,8 - 1701,6	9,2	5,2	6,2	1709,3	1703,1
CCl_4	1709,9 - 1701,4	8,5	5,85	6	1708,6	1702,6
CS_2	1708,5 - 1699,5	9	7	6,2	1707,1	1700,9
Dioxanne	1708,6 - 1697,2	11,4	9,6	9,2	1707,5	1698,3
CH_3CN	1695,6					1695,6
CH_2Cl_2	1695,2					1695,2
CHCl_3	1694,4					1694,4

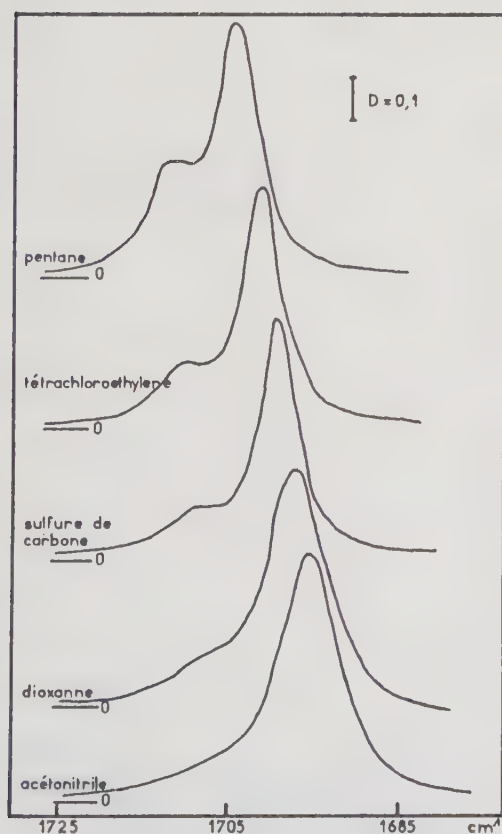
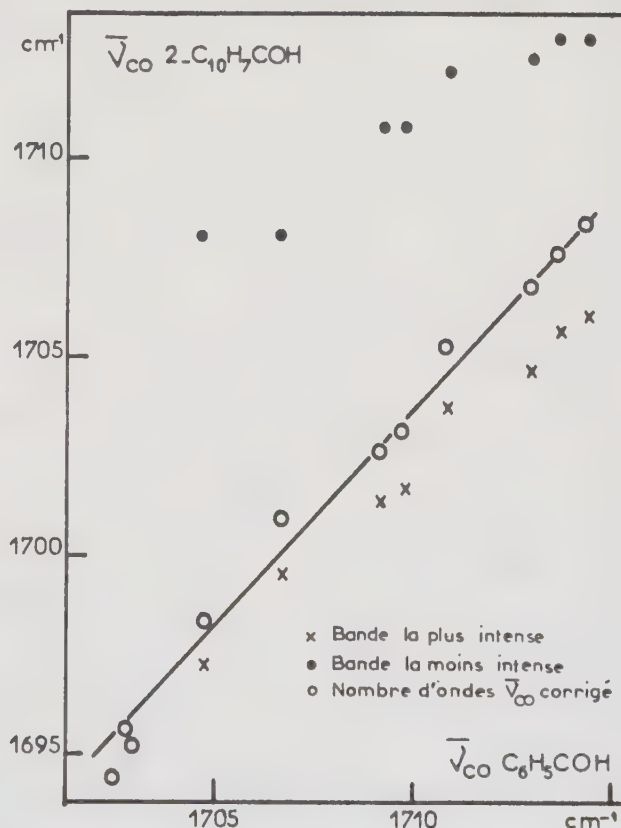


Fig. 5.- a) Allure du massif $\nu(\text{CO})$ du 2-naphtaldéhyde dans divers solvants.



b) Nombres d'ondes des maxima du 2-naphtaldéhyde en fonction de ceux du benzaldéhyde.

Tableau V - Résonance de Fermi : C_6H_5COCN

Solvants	$\nu_{\text{expérimentaux}}$ cm^{-1}	Δ	$R = \frac{I_{CO}}{I}$	Δ_o	$\bar{\nu}$ corrigés cm^{-1}	
					$\bar{\nu}_h$ ou comb	$\bar{\nu}_{CO}$
C_5H_{12}	1699,9 - 1687,3	12,6	2,85	6,2	1696,7	1690,5
C_7H_{16}	1699,7 - 1686,5	13,2	3,25	7	1696,6	1689,6
C_6H_{12}	1699,1 - 1683,2					
Fréon 113	1699 - 1686					
C_2Cl_4	1697,8 - 1683,2	14,6	4,15	9	1696	1687
CCl_4	1699,7 - 1683,7	16	3,6	9	1696,2	1687,2
CS_2	1698 - 1680,9					
Dioxanne	1697,8 - 1683,9	13,9	3	6,9	1694,3	1687,4
CH_3CN	1695,4 - 1683	12,4	3,2	6,6	1692,5	1685,9
CH_2Cl_2	1681,4					
$CHCl_3$	1680,9					

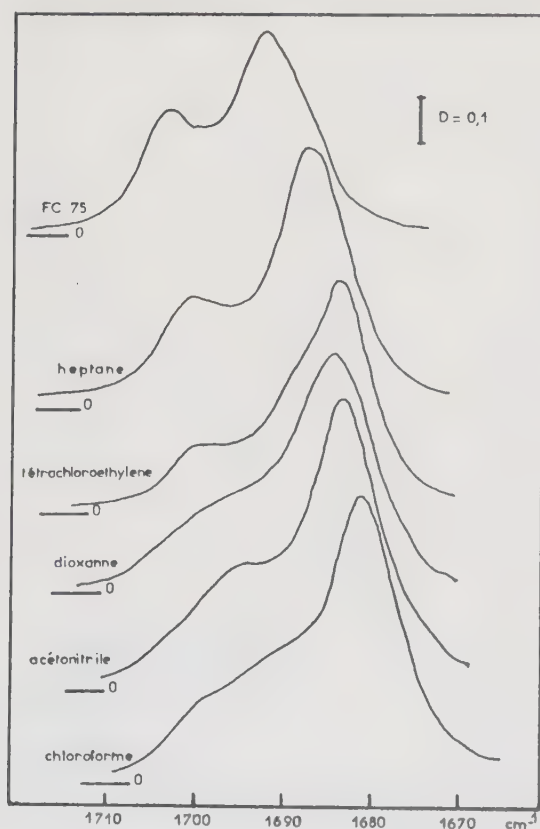
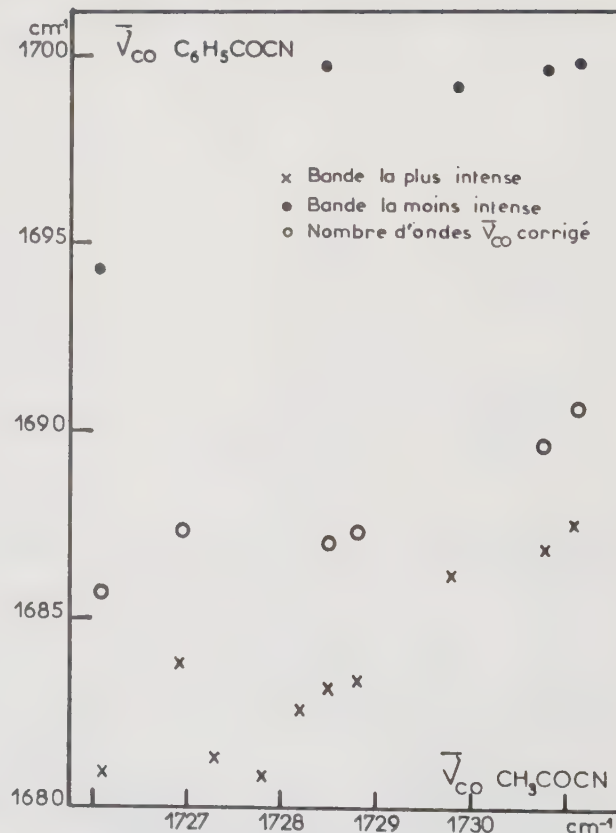


Fig. 6.- a) Allure du massif ν_{CO} du C_6H_5COCN dans divers solvants.



b) Nombres d'ondes des maxima du C_6H_5COCN en fonction de ceux du CH_3COCN .

Tableau VI — Résonance de Fermi : $C_6H_5O-CO-OC_6H_5$

Solvants	$\bar{\nu}$ expérimentaux cm^{-1}	Δ	$R = \frac{I_{CO}}{I}$	Δ_o	$\bar{\nu}$ corrigés cm^{-1}	
					$\bar{\nu}_h$ ou comb	$\bar{\nu}_{CO}$
C_5H_{12}	1804,4 – 1788,2	12,2	10,6	10	1799,3	1789,3
C_7H_{16}	1800 – 1787,4	12,6	10	10,4	1798,9	1788,5
C_6H_{12}	1798,9 – 1786,9	12	16	11,2	1798,5	1787,3
Fréon 113	1786,5 – 1761,1	25,4	17,7	22	1762,8	1784,8
C_2Cl_4	1784,5 – 1760	24,5	20	22	1761,2	1783,2
CCl_4	1783,8 – 1759,4	24,4	13,8	21,2	1760,8	1782
CS_2	1782	—	—	—	—	1782
Dioxanne	1783,1 – 1757	26,1	10,8	21,1	1759,8	1780,9
CH_3CN	1783,1 – 1761,4	21,7	3,9	12,8	1765,9	1778,7
CH_2Cl_2	1781 – 1760,7	19,3	3,3	10,4	1766,2	1776,6
$CHCl_3$	1782,1 – 1761,1	21	1,8	6	1769,5	1775,5

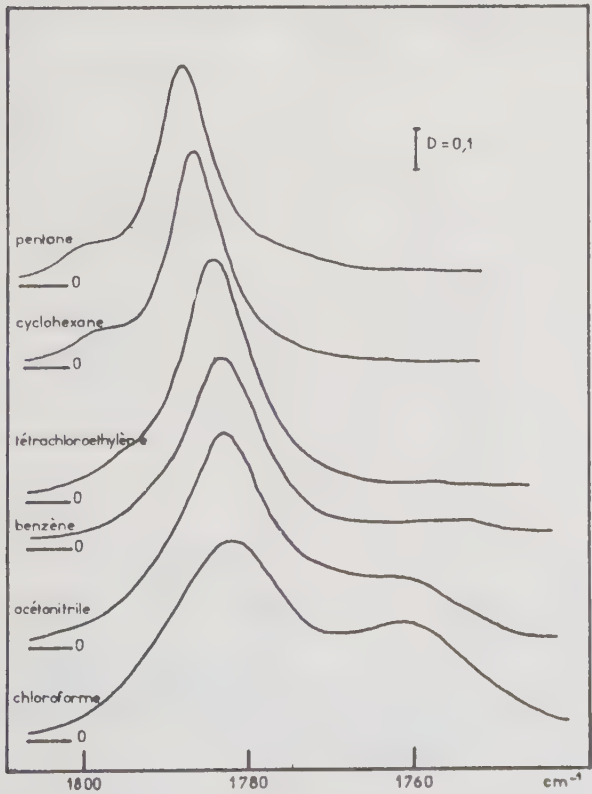
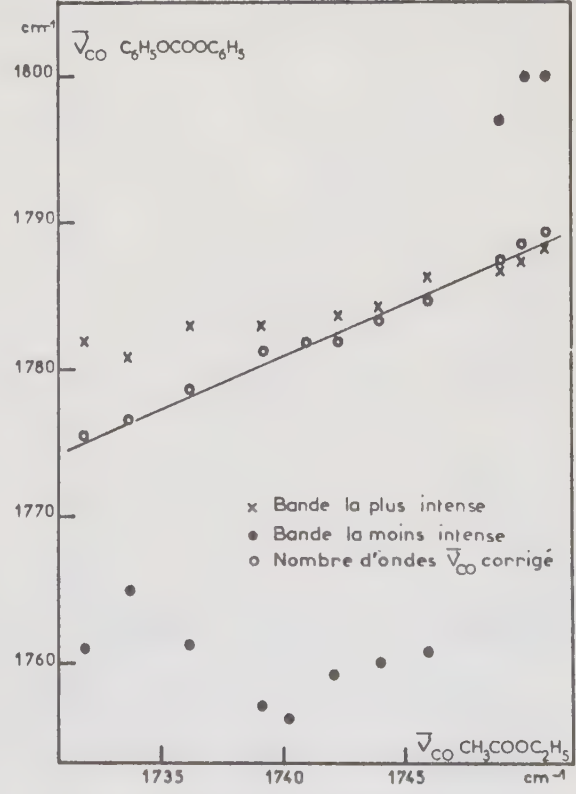


Fig. 7.- a) Allure du massif ν_{CO} du $C_6H_5OCOOC_6H_5$ dans divers solvants.



b) Nombre d'ondes des maxima du $C_6H_5OCOOC_6H_5$ en fonction de ceux du $CH_3COOC_2H_5$.

Tableau VII - Résonance de Fermi : $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$

Solvants	ν expérimentaux cm^{-1}	Δ	$R = \frac{I_{\text{CO}}}{I}$	Δ_o	$\bar{\nu}$ corrigés cm^{-1}	
					$\bar{\nu}_h$ ou comb	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$
C_5H_{12}	1779 - 1773	6	1	0	1776	1776
C_7H_{16}	1778 - 1773,7	4,3	1,1	0,2	1775,2	1775
C_6H_{12}	1777 - 1772,1	4,9	1,2	0,6	1774,8	1774,2
Fréon 113	1779,9 - 1770,5	9,4	3,2	5	1777,8	1772,8
C_2Cl_4	1777,4 - 1768,5	8,9	4,5	5,6	1775,9	1770,3
CCl_4	1778 - 1767,9	10,1	7,7	7,8	1776,8	1769
CS_2	1774 - 1762,7	11,3	5,5	7,8	1775,8	1768
Dioxanne	1766,1 - 1744,2	21,9	8,6	17,4	1746,5	1763,9
CH_3N	1764,9 - 1746,9	18	3,7	10,4	1750,7	1761,1
CH_2Cl_2	1763,8 - 1743,7	20,1	2,65	9,1	1749,2	1758,3
CHCl_3	1764,2 - 1743,3	20,9	1,7	5,3	1751	1756,3

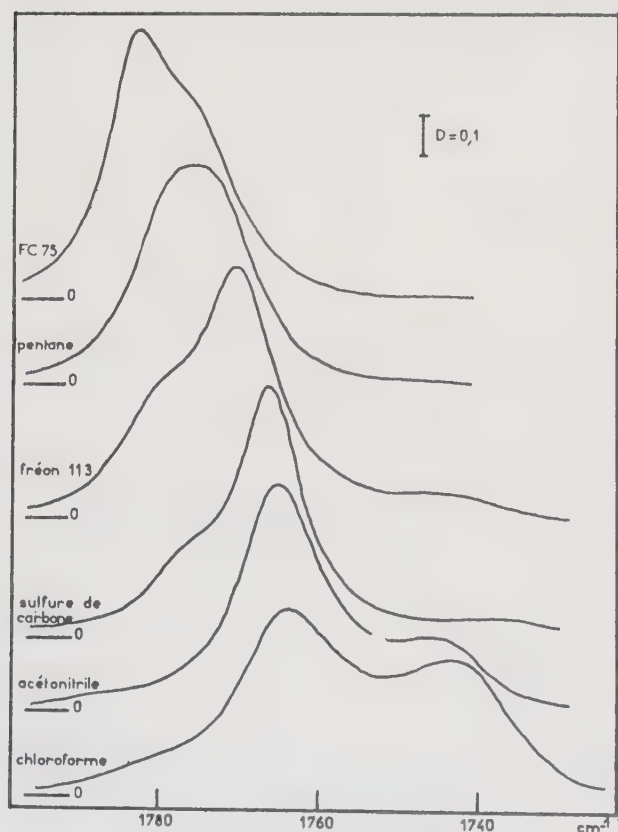
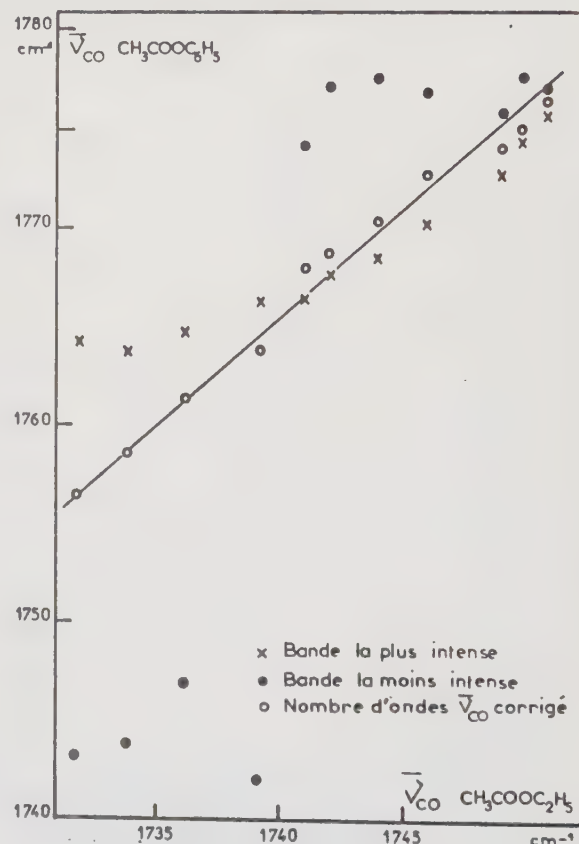


Fig.8.- a) Allure du massif ν_{CO} du $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ dans divers solvants.



b) Nombres d'ondes des maxima du $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ en fonction de ceux du $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

cette bande d'intensité nulle dans le pentane augmente dans les solvants tels l'acétonitrile ou le chloroforme. Cette variation est en contradiction avec les polarités respectives des formes *s-cis-s-cis* et *s-cis-s-trans*. En revanche, l'existence d'une double résonance est compatible avec les évolutions des intensités et des fréquences des bandes. Nous retiendrons cette interprétation plutôt que celle de deux isomères et d'une seule résonance.

Nous avons observé des bandes CO uniques pour le benzoate de phényle sauf dans C_2Cl_4 , CCl_4 , CS_2 (fig. 9). L'apparition d'une seconde bande intense uniquement pour ces trois solvants ne permet pas d'affirmer qu'il s'agit d'une résonance de Fermi. Pourtant, les points correspondants accusent des déviations importantes à la droite tracée en prenant l'acétate d'éthyle comme référence (fig. 9).

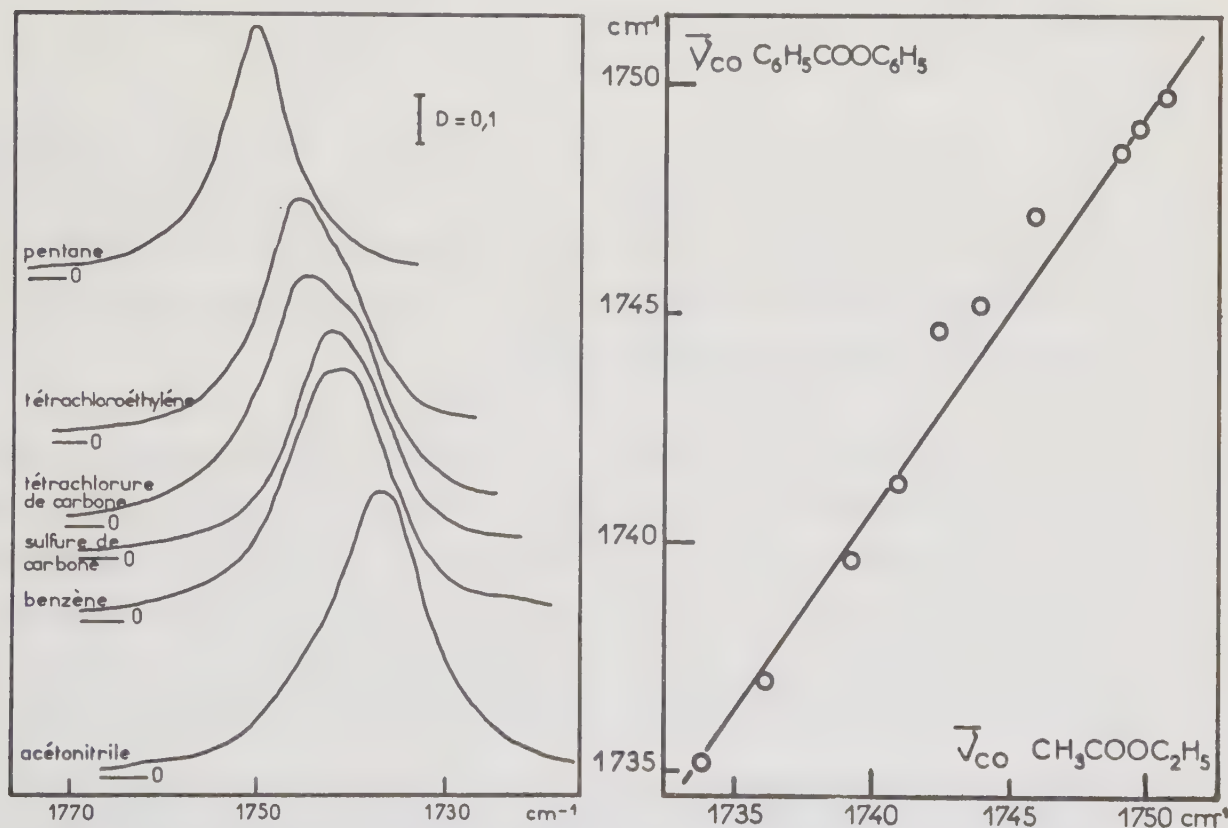


Fig. 9.— a) Allure du massif ν_{CO} du $C_6H_5COOC_6H_5$ dans divers solvants.

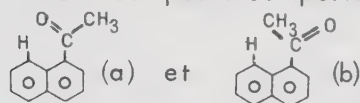
b) Nombres d'ondes des maxima du $C_6H_5COOC_6H_5$ en fonction de ceux du $CH_3COOC_2H_5$.

L'existence d'une résonance de Fermi implique la présence d'une bande harmonique ou de combinaison à proximité de la bande ν_{CO} . Il a été impossible d'établir avec certitude l'origine de cette bande. Toutefois, on note la présence de nombreuses combinaisons des vibrations $\gamma(\text{CH})$ entre 1600 et 1900 (48) et il est très probable que ces bandes interviennent dans les résonances. Nos observations pour les substituants C_6H_5 , OC_6H_5 , $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ et les noyaux polyaromatiques* jointes aux résultats obtenus pour de nombreux composés aromatiques, montrent que la présence d'un noyau aromatique, par ses absorptions caractéristiques entre 1600 et 1900 cm^{-1} crée une forte probabilité de résonance de Fermi affectant la bande CO . Il convient pour tous ces composés de s'assurer que la bande $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ est simple en enregistrant les spectres dans différents solvants couvrant une gamme suffisamment large (heptane, CCl_4 , acétonitrile, CHCl_3 ou DMSO). Cette précaution est essentielle comme le montrent les deux exemples suivants concernant l'un le 2-naphtaldéhyde, l'autre les acétates de phényle substitués.

(a) Dans le premier cas, Figeys et Nasielski (44) ont déterminé la sensibilité aux effets de solvant de la vibration $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de quelques aldéhydes polycycliques aromatiques. Ils ont trouvé, en ne décelant pas la résonance de Fermi, que le 2-naphtaldéhyde était moins sensible que le 1-naphtaldéhyde alors qu'après correction nous obtiendrons le résultat inverse.

(b) Freedman (47) a mesuré les fréquences $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ d'une série d'acétates de phényle substitués. Il a observé que les variations de fréquences sont faibles et non reliées aux constantes σ des substituants et en a déduit que le mécanisme d'interaction du substituant OC_6H_5 avec le groupe carbonyle est uniquement inductif et ne fait pas intervenir d'effet mésomère. Or Freedman n'a utilisé que le CCl_4 comme solvant et ne signale pour tous les composés qu'une seule bande même

* Les composés comportant le substituant α -naphtyle peuvent présenter deux isomères avec des fréquences CO différentes mais il n'y a aucune raison pour que l'une des deux bandes soit totalement insensible aux effets de solvant. L'existence d'une liaison hydrogène pour l'isomère (a) a été envisagée (36). Dans une telle situation, il serait normal que la bande correspondante soit insensible aux effets de solvant (46). Cette bande serait la plus basse, or ici c'est la bande de plus haute fréquence qui n'est pas perturbée.



pour l'acétate de phényle. Ceci nous a incité à reprendre cette étude en utilisant une gamme diversifiée de solvants (49). Nous avons constaté qu'en réalité des résonances de Fermi se produisent pour de nombreux substituants (fig. 10) et les fréquences sont reliées aux facteurs σ après correction.

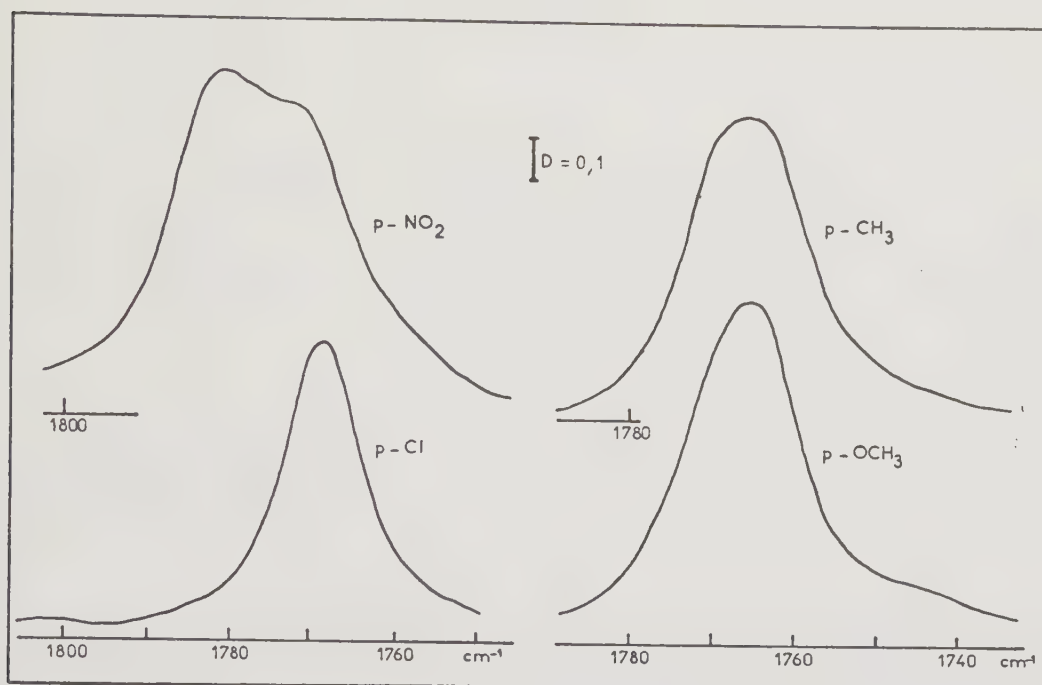


Fig. 10.— Absorption $\nu_{C=O}$ de quelques acétates de phényle substitués en solution dans CCl_4 .

c) Conclusion

Pour tous les composés présentant une résonance de Fermi, les fréquences sont corrigées. Les intensités intégrées correspondent à l'intensité totale des différentes bandes entrant en résonance puisque nous supposons l'intensité de la bande de combinaison nulle en l'absence d'interaction. Seuls les chlorures de 1 et 2 naphthoyle n'ont pu être inclus parmi les composés étudiés. L'existence d'une double résonance dans tous les solvants interdit toute correction de fréquence.

II - RESULTATS

Tous les résultats tiennent compte des exclusions relatives aux isomères de rotation et des corrections pour les résonances de Fermi.

1° - Fréquences ν_{CO}

Le solvant ayant un effet marqué sur les fréquences, il est essentiel qu'il soit le même pour tous les composés. Bien que les fréquences à l'état de gaz (tableau VIIIa) soient les mieux adaptées puisque exemptes d'effets externes, nous avons préféré, comme valeurs de références, les fréquences ν_{CO} en solution dans CCl_4 (tableau VIIIb) pour les raisons suivantes :

— a) il est parfois difficile de situer avec précision le centre de la bande $\nu_{C=O}$ (gaz) lorsqu'il ne correspond pas à un maximum ou un minimum marqué d'absorption :

— b) la relation $\nu_{C=O} (CCl_4) = f[\nu_{C=O} (gaz)]$ est excellente : le coefficient de corrélation est de 0,99 et l'écart-type de $3,8 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 11). Les déviations observées peuvent d'ailleurs résulter d'incertitudes dans la mesure des fréquences en phase gazeuse.

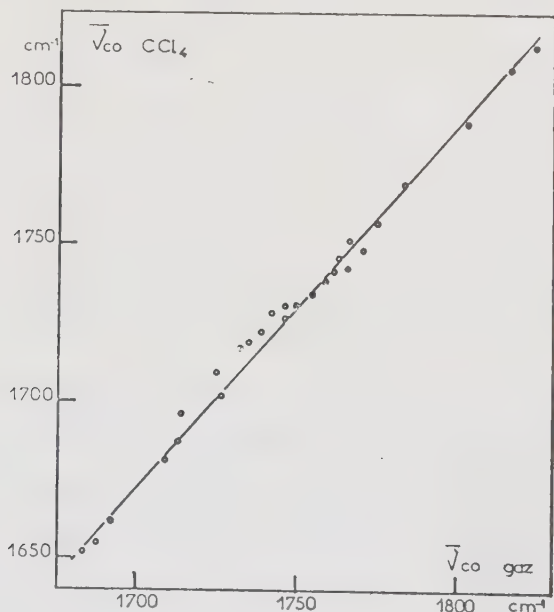


Fig. 11. — Relation entre les fréquences ν_{CO} mesurées en solution dans CCl_4 et en phase gazeuse.

Tableau VII a) - Fréquences $\nu_{C=O}$ (gaz)

Composés	$\nu_{C=O}$ cm^{-1}	Composés	$\nu_{C=O}$ cm^{-1}	Composés	$\nu_{C=O}$ cm^{-1}	Composés	$\nu_{C=O}$ cm^{-1}
CH ₃ COH	1745,2	CH ₃ COOCH(CH ₃) ₂	1758,7	HCOOCH ₃	1754,4	C ₂ H ₅ OCON(C ₂ H ₅) ₂	1725,3
CH ₃ COCH ₃	1731,2	CH ₃ COSC ₂ H ₅	1713,7	HCOOC ₂ H ₅	1749,7	C ₂ H ₅ OCOOC ₂ H ₅	1763,6
CH ₃ COC ₂ H ₅	1738,8	CH ₃ CON(NH ₃) ₂	1692,3	HCOOCH(CH ₃) ₂	1746,3	CH ₃ O CO OCH ₃	1774,5
CH ₃ COiC ₃ H ₇	1734,3	CH ₃ CON(C ₂ H ₅) ₂	1683,8	HCON(CH ₃) ₂	1714,6	CH ₃ O CO CCl ₃	1788,9
CH ₃ COiC ₄ H ₉	1724,5	CH ₃ COC≡N	1741,5	HCON(C ₂ H ₅) ₂	1709,7	(CH ₃) ₂ NCON(CH ₃) ₂	1688,1
CH ₃ COOCH ₃	1770,2	CH ₃ COCl	1817	C ₂ H ₅ OCOCCl ₃	1782,8	(CH ₃) ₂ NCOCl	1767
CH ₃ COOC ₂ H ₅	1765,4	CH ₃ COBr	1823,3	C ₂ H ₅ OCOCF ₃	1802,5	(C ₂ H ₅) ₂ NCOCl	1761,1
CH ₃ COOC ₃ H ₇	1764,0			C ₂ H ₅ OCOCN	1765,1		

Tableau VIII b) - Fréquences $\nu_{C=O}$ (CCl₄)

Composés	$\nu_{C=O}$ cm^{-1}	Composés	$\nu_{C=O}$ cm^{-1}	Composés	$\nu_{C=O}$ cm^{-1}	Composés	$\nu_{C=O}$ cm^{-1}
CH ₃ COH	1730,4	CH ₃ COCl	1806,3	C ₆ H ₅ COH	1709,2	C ₂ H ₅ OCOCCl ₃	1769,1
CH ₃ COCH ₃	1718	CH ₃ COBr	1813,6	C ₆ H ₅ COC ₂ H ₅	1694,1	C ₂ H ₅ OCOCF ₃	1788,5
CH ₃ COC ₂ H ₅	1722	CH ₃ CO- 	1686,7	C ₆ H ₅ COCH(CH ₃) ₂	1688,7	C ₂ H ₅ OCO C≡N	1752
CH ₃ COiC ₃ H ₇	1718,6	CH ₃ CO- 	1685,9	C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	1665	C ₂ H ₅ OCON(C ₂ H ₅) ₂	1700
CH ₃ COiC ₄ H ₉	1709,8	CH ₃ CO- 	1702	C ₆ H ₅ COOH	1742,9	C ₂ H ₅ OCON(C ₆ H ₅) ₂	1719
CH ₃ COC ₆ H ₅	1691,2	CH ₃ CO- 	1687,4	C ₆ H ₅ COOCH ₃	1728,5	C ₂ H ₅ OCOOC ₂ H ₅	1746,1
CH ₃ COOCH ₃	1748,2	CH ₃ CO- 		C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	1722,8	CH ₃ OCOOCCH ₃	1756,7
CH ₃ COOC ₂ H ₅	1742,3			C ₆ H ₅ COOC ₆ H ₅	1744,6	CH ₃ OCOC≡CH	1727,7
CH ₃ COOC ₃ H ₇	1743	HCOOCH ₃	1734,8	C ₆ H ₅ CONH ₂	1694,3	CH ₃ OCOCCl ₃	1774,7
CH ₃ COOCH(CH ₃) ₂	1738,5	HCOOC ₂ H ₅	1730,9	C ₆ H ₅ CON(CH ₃) ₂	1645,2	C ₆ H ₅ O CO OC ₆ H ₅	1782
CH ₃ COOC ₆ H ₅	1769	HCOOCH(CH ₃) ₂	1726,5	C ₆ H ₅ COCl	1767	(CH ₃) ₂ NCON(CH ₃) ₂	1654,7
CH ₃ COOH	1768,1	HCON(CH ₃) ₂	1687	C ₆ H ₅ COBr	1779,6	(CH ₃) ₂ N CO Cl	1744,8
CH ₃ COSC ₂ H ₅	1695,2	HCON(C ₂ H ₅) ₂	1681,7	C ₆ H ₅ COCF ₃	1724,1	(C ₂ H ₅) ₂ NCON(C ₂ H ₅) ₂	1647,5
CH ₃ CONH ₂	1714,8	HCON(C ₆ H ₅) ₂	1700,3	C ₆ H ₅ COCN	1687,2	(C ₂ H ₅) ₂ N CO Cl	1741,7
CH ₃ CON(CH ₃) ₂	1661,7					(C ₆ H ₅) ₂ N CO Cl	1747,9
CH ₃ CON(C ₂ H ₅) ₂	1651,9	HCOCCl ₃	1767			() ₂ CO	1656,4
CH ₃ CON(C ₆ H ₅) ₂	1685	H-CO- 	1702,6				
		H-CO- 	1698,9				
CH ₃ COC≡N	1728,8						
CH ₃ COI	1798,9						

Tableau IX - Sensibilités aux effets de solvant : pentes α

Composés	α	S_{α}	r	Composés	α	S_{α}	r
CH_3COH	0,98	0,07	0,978	H-CO- 	1,16	0,06	0,985
CH_3COCH_3	1	0	1	 H-CO-	1,12	0,06	0,987
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	1,34	0,06	0,990	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$	1,01	0,06	0,983
$\text{CH}_3\text{COiC}_3\text{H}_7$	1,13	0,04	0,995	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO C}_2\text{H}_5$	1,02	0,03	0,997
$\text{CH}_3\text{COtC}_4\text{H}_9$	1,01	0,03	0,995	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO CH(CH}_3)_2$	0,91	0,04	0,993
$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	1,07	0,02	0,998	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO C}_6\text{H}_5$	0,99	0,04	0,994
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	1,46	0,05	0,995	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$	1,18	0,03	0,996
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	1,47	0,05	0,995	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	1,37	0,05	0,994
$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	1,58	0,07	0,991	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_5$	1,24	0,06	0,988
$\text{CH}_3\text{COOCH(CH}_3)_2$	1,74	0,12	0,978	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	1,44	0,07	0,993
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$	1,54	0,08	0,988	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	2,45	0,18	0,986
CH_3COOH	1,56	0,06	0,995	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CON(CH}_3)_2$	2,56	0,18	0,979
$\text{CH}_3\text{COSC}_2\text{H}_5$	1,24	0,04	0,994	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$	0,66	0,08	0,933
$\text{CH}_3\text{CON(CH}_3)_2$	3,04	0,26	0,970	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCF}_3$	0,53	0,05	0,964
$\text{CH}_3\text{CON(C}_2\text{H}_5)_2$	2,95	0,21	0,977	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}$	0,40	0,08	0,920
$\text{CH}_3\text{CON(C}_6\text{H}_5)_2$	2,34	0,19	0,972	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCCl}_3$	0,83	0,03	0,995
$\text{CH}_3\text{CO C} \equiv \text{N}$	0,31	0,08	0,80	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCF}_3$	0,68	0,03	0,993
$\text{CH}_3\text{CO I}$	0,57	0,09	0,950	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCON}$	0,44	0,08	0,885
$\text{CH}_3\text{CO Cl}$	0,66	0,13	0,86	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCON(C}_2\text{H}_5)_2$	2,24	0,21	0,962
$\text{CH}_3\text{CO Br}$	0,61	0,13	0,87	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCON(C}_6\text{H}_5)_2$	1,60	0,09	0,986
$\text{CH}_3\text{CO-}$ 	1,09	0,05	0,989	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOC}_2\text{H}_5$	0,78	0,06	0,974
$\text{CH}_3\text{CO-}$ 	0,84	0,04	0,992	$\text{CH}_3\text{OCOCCl}_3$	0,80	0,04	0,991
$\text{CH}_3\text{CO-}$ 	0,58	0,05	0,972	$\text{CH}_3\text{OCOC} \equiv \text{CH}$	1,03	0,06	0,986
$\text{CH}_3\text{CO-}$ 	1,02	0,02	0,998	$\text{CH}_3\text{OCO OCH}_3$	0,76	0,06	0,970
HCO OCH_3	1,36	0,10	0,977	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOOC}_6\text{H}_5$	1,03	0,06	0,986
$\text{HCO OC}_2\text{H}_5$	1,41	0,09	0,982	$(\text{CH}_3)_2\text{NCON(CH}_3)_2$	2,93	0,26	0,967
$\text{HCO OCH(CH}_3)_2$	1,40	0,08	0,987	$(\text{CH}_3)_2\text{NCO Cl}$	1,55	0,11	0,978
$\text{HCON(CH}_3)_2$	2,06	0,09	0,991	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCO}$	2,85	0,26	0,964
$\text{HCON(C}_2\text{H}_5)_2$	2,28	0,12	0,987	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCO Cl}$	1,56	0,12	0,974
$\text{HCON(C}_6\text{H}_5)_2$	2,17	0,12	0,986	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCO Cl}$	1,48	0,11	0,975
				$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCO}$	2,27	0,26	0,945

2° - Sensibilité aux effets de solvant

La sensibilité d'un vibreur $\nu_{C=O}$ aux effets de solvant est caractérisée par la pente α de la droite obtenue en portant la fréquence $\nu_{C=O}$ du composé considéré dans différents solvants en fonction des fréquences correspondantes $\nu_{C=O}$ de l'acétone pris comme référence (45–50).

$$\nu_{C=O}^{X_1COX_2} = \nu_o + \alpha \nu_{C=O}^{CH_3COCH_3}$$

Les solvants retenus sont, par ordre d'effet croissant : C_5H_{12} , C_7H_{14} , C_6H_{12} le "Freon 113", C_2Cl_4 , CCl_4 , CS_2 , le dioxanne, CH_3CN , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$. Les fréquences correspondantes sont données dans l'appendice 2. Les valeurs de α , accompagnées de l'erreur sur cette grandeur et du coefficient de corrélation de la droite de régression sont consignées dans le tableau IX.

Les valeurs relatives de α sont indépendantes du composé de référence choisi. Nous l'avons vérifié sur les composés R_2NCOX pour lesquels l'erreur est assez élevée. Les pentes ont été recalculées en prenant la N,N -Diméthylacétamide comme référence. Les pentes ainsi obtenues sont linéairement reliées aux précédentes (coefficient de corrélation $r = 0,99$, écart-type de l'estimation $s = 0,025$). La seule déviation notable concerne la tétraméthylurée (fig. 12).

Tableau X – Pentes α – référence N,N -Diméthylacétamide

X_1 X_2	CH_3 $(CH_3)_2N$	CH_3 $(C_2H_5)_2N$	CH_3 $(C_6H_5)_2N$	H $(CH_3)_2N$	H $(C_2H_5)_2N$	H $(C_6H_5)_2N$	C_6H_5 $(CH_3)_2N$	OC_2H_5 $(C_2H_5)_2N$
α	1	0,96	0,76	0,65	0,73	0,70	0,83	0,74
$S\alpha$	0	0,03	0,03	0,04	0,035	0,03	0,03	0,04
r	1	0,995	0,993	0,982	0,990	0,994	0,994	0,990
X_1 X_2	$(C_2H_5)_2N$ $(C_2H_5)_2N$	$(C_2H_5)_2N$ Cl	$(C_6H_5)_2N$ Cl	$(C_2H_5)_2N$ $(C_6H_5)_2N$	OC_2H_5 $(C_6H_5)_2N$	$(CH_3)_2N$ $(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$ Cl	
α	0,936	0,50	0,48	0,755	0,51	0,86	0,50	
$S\alpha$	0,035	0,03	0,03	0,045	0,04	0,06	0,03	
r	0,994	0,986	0,982	0,985	0,979	0,980	0,980	

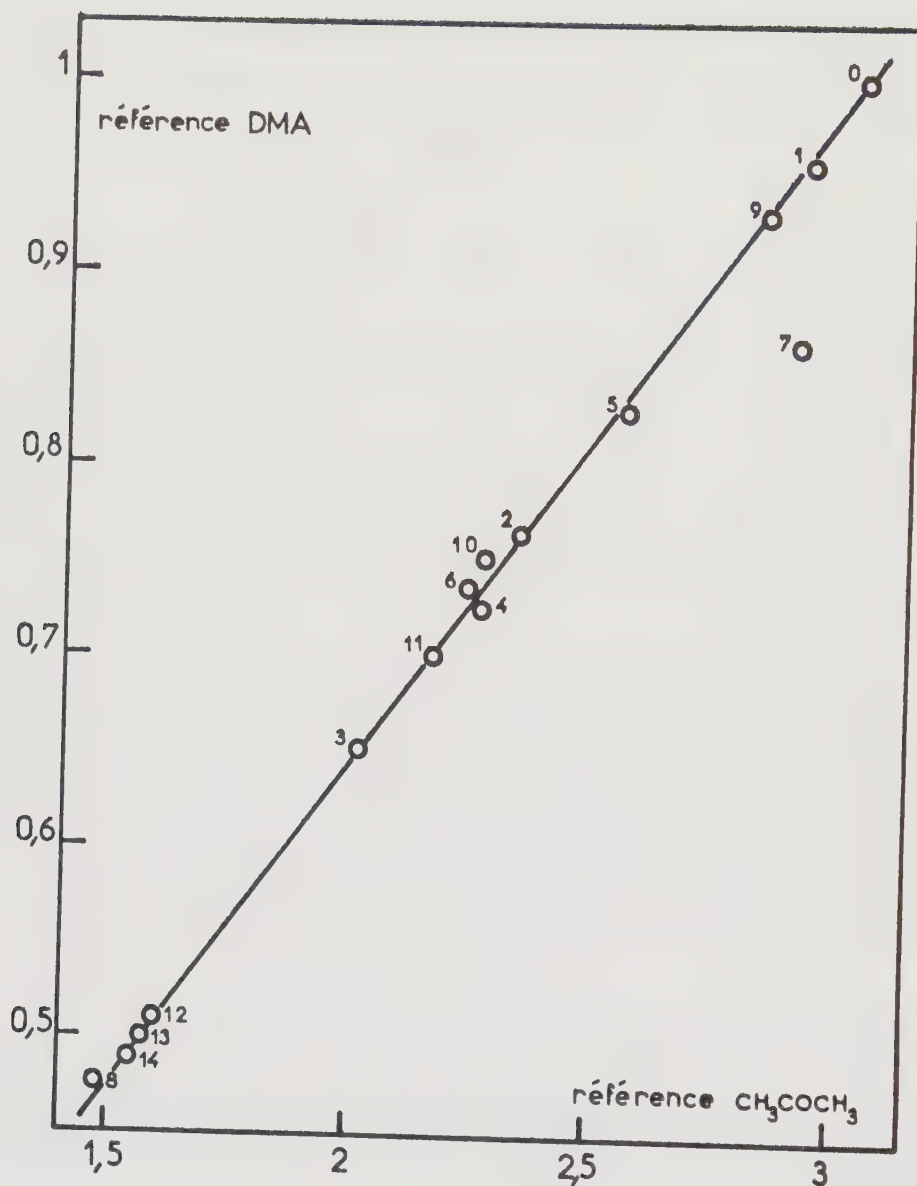


Fig. 12. — Relation entre les pentes α calculées en prenant respectivement la N,N-Diméthylacétamide (DMA) et l'acétone.

- 0 : $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$; 1 : $\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 2 : $\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$;
 3 : $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$; 4 : $\text{HCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 5 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$;
 6 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 7 : $(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2$; 8 : $\text{ClCON}(\text{CH}_3)_2$;
 9 : $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 10 : $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$; 11 : $\text{HCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$;
 12 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; 13 : $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOCl}$;
 14 : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCOCl}$.

Une importante amélioration de la précision est observée dans tous les cas. De la même façon, les coefficients de corrélation des halogénures d'acides deviennent supérieurs à 0,98 lorsque le chlorure d'acétylène est pris comme référence. Ces résultats montrent que l'hypothèse d'une relation linéaire entre les fréquences $\nu_{C=O}$ dans différents solvants, des composés carbonylés n'est qu'une approximation si l'on considère l'ensemble X_1COX_2 . Ils montrent également que les déviations systématiques sont suffisamment faibles pour ne pas mettre en cause les valeurs relatives de α .

Un échantillonnage différent de solvants est également de nature à modifier les valeurs absolues de α mais les valeurs relatives ne sont pas perturbées.

Unwin et Morgan (51) ont déterminé les sensibilités aux effets de solvant d'une série de cétones aliphatiques. Les différences sensibles entre nos valeurs et les leurs sont dues aux faits qu'ils ont retenu les fréquences à l'état de gaz dans leur échantillonnage. Ces composés existant sous différentes conformations, le choix des solvants, qui stabilisent préférentiellement une forme, aura dans ce cas une influence importante sur les valeurs de α .

3° - Intensités intégrées $C = O$

Les intensités intégrées A des bandes $C=O$, définie par la relation :

$$A = \frac{1}{C\ell} \int \log_{10} \frac{I_0}{I} d\nu$$

figurent dans le tableau XI accompagnées de l'écart type S_A sur ces valeurs et de la racine carrée des intensités ($A^{1/2}$). Chaque valeur est la moyenne de six déterminations indépendantes, la méthode d'intégration et les conditions opératoires sont décrites dans la partie expérimentale.

Thompson et Jameson (52) ont déterminé les intensités intégrées des bandes CO d'un nombre important de composés carbonylés (essentiellement des cétones et esters). La gamme des substituants étudiée par ces auteurs est moins

Tableau XI — Intensités intégrées des bandes CO ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{l.mole}^{-1}$)

Composés	$A \cdot 10^{-4}$	S_A	$A \frac{1}{2}$	Composés	$A \cdot 10^{-4}$	S_A	$A \frac{1}{2}$
CH_3COCH_3	0,628	120	79	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$	0,87	140	93
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	0,719	182	85	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	0,70	280	84
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	0,724	78	85	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	0,69	50	83
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	0,722	71	85	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	0,75	30	86,5
$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	0,79	40	89	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$	1,19	152	109
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	1,15	116	107	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	1,23	111	111
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	1,21	450	110	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_5$	1,21	298	110
$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	1,261	70	112,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	1,63	200	127,5
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	1,261	60	112,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	0,93	92	96,5
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$	1,21	240	110	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$	1,29	180	113,5
$\text{CH}_3\text{COSC}_2\text{H}_5$	1,07	133	103,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCF}_3$	0,75	120	86,5
$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	1,77	100	133	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCN}$	0,99	125	99
$\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1,68	173	129,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCCl}_3$	0,53	146	73
$\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,53	650	123,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCF}_3$	1,19	250	109
$\text{CH}_3\text{COC} \equiv \text{N}$	0,60	250	77	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCN}$	1,54	760	124
CH_3COCl	1,09	193	104,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,23	498	149,5
CH_3COBr	1,07	440	108	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,07	135	144
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	1,22	190	110,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOC}_2\text{H}_5$	2,16	385	147
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	0,74	87	86	$\text{CH}_3\text{OCOOCCH}_3$	1,69	265	130
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	0,71	140	84,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOOC}_6\text{H}_5$	1,58	200	126
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	0,92	83	95,5	$(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2$	2,28	200	151
$\text{HCO} \cdot \text{CCl}_3$	0,53	162	72,5	$(\text{CH}_3)_2\text{NCOCl}$	2,54	450	159,5
HCOOC_2H_5	1,33	710	115	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1,45	230	120,5
$\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2$	1,34	300	116	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOCl}$	2,36	137	153,5
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	2,25	95	150	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCOCl}$	2,49	148	157,5
$\text{HCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,22	500	149	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{N} \text{CO}$	2,03	338	142,5
$\text{HCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,93	310	139				
$\text{H}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	1,22	550	110				
$\text{H}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	1,03	154	101,5				

diversifiée que la nôtre, les groupes alkyles en particulier sont nombreux. Les valeurs des intensités intégrées pour les vingt composés communs sont comparées sur la figure 13; l'accord général est satisfaisant mais des inversions se produisent pour des substituants de structure voisine. Ces différences peuvent résulter de méthodes différentes d'intégration ; Thompson et Jameson n'indiquent pas le procédé qu'ils ont utilisé ; ils ne précisent pas notamment si des corrections d'ailes ont été effectuées.

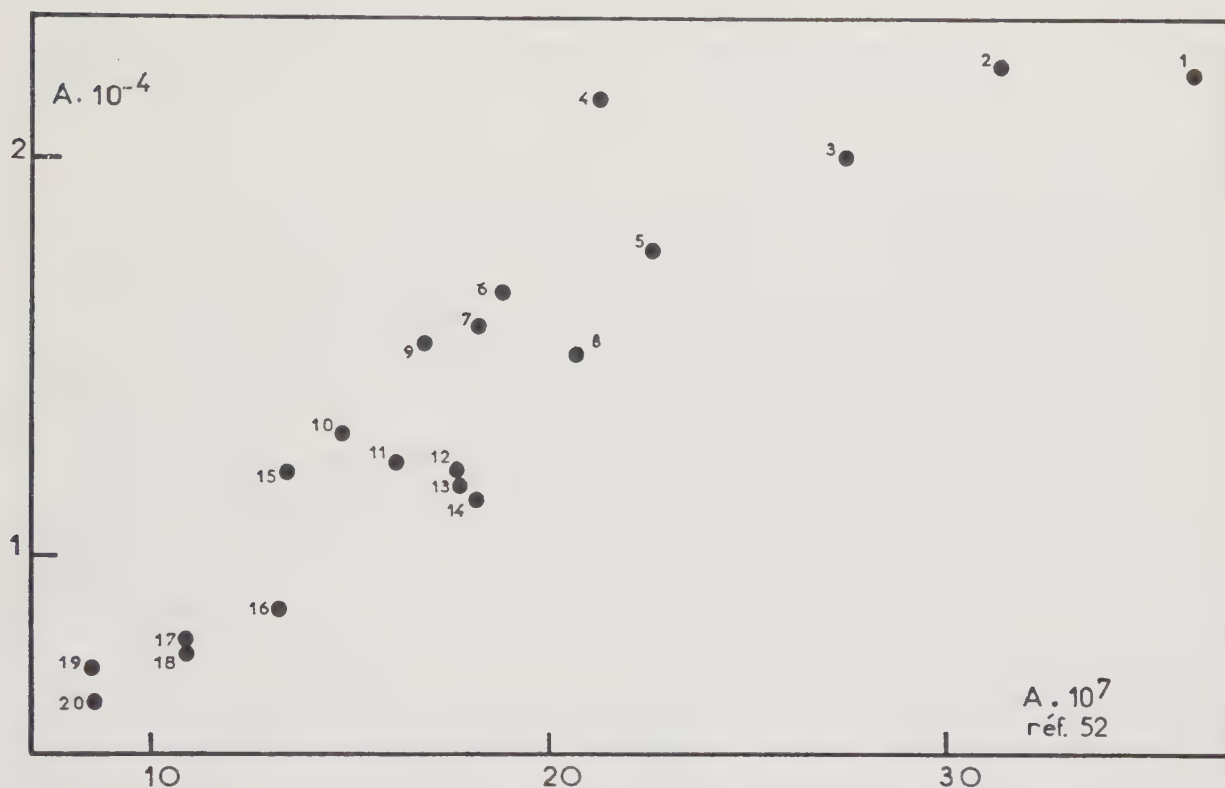


Fig. 13.— Comparaison entre A_{CO} et les valeurs déterminées par Thomson et Jameson (52).

1 — $HCON(C_2H_5)_2$; 2 — $HCON(CH_3)_2$; 3 — $\left(\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} \right)_2 NCO$; 4 — $(C_2H_5O)_2CO$;
 5 — $CH_3CON(CH_3)_2$; 6 — $(CH_3O)_2CO$; 7 — $(C_6H_5O)_2CO$; 8 — $CH_3CON(C_6H_5)_2$;
 9 — $C_2H_5OCOCH_3$; 10 — $HCOOC_2H_5$; 11 — $C_6H_5COOC_6H_5$; 12 — $C_6H_5COOCH_3$;
 13 — $CH_3COOC_2H_5$; 14 — CH_3COOCH_3 ; 15 — $CH_3COOC_6H_5$; 16 — C_6H_5COH ;
 17 — $C_6H_5COOCH_3$; 18 — $C_6H_5COC_6H_5$; 19 — $CH_3COC_2H_5$; 20 — CH_3COCH_3 .

Les résultats concernant les amides primaires (53), les esters et cétones (54), les esters d'acides gras (55) sont très fragmentaires. Les travaux de Thompson et col. (56) et de Jones et col. (57) se rapportent aux composés aromatiques substitués sur le noyau.

■■■■■■■■■■

CHAPITRE II

RELATIONS PROPRIETES - EFFETS DE SUBSTITUANT

L'action d'un substituant sur une propriété d'un composé carbonylé peut être séparée en deux composantes, l'une qui est liée à une modification de la répartition électronique à l'intérieur du groupe carbonyle, la seconde qui recouvre toutes les autres interactions. Généralement, le terme effet de substituant ou effet électronique de substituant ne désigne que la première composante. Le modèle des effets de substituant adopté pour cette étude est analogue à celui utilisé pour les systèmes aromatiques ; il repose sur une distinction entre les effets inductif et mésomère.

Il est généralement admis que l'effet inductif, dans les composés aromatiques, correspond à un effet de champ du substituant sur le groupe fonctionnel (58). La situation est plus complexe pour les composés $R-COX$ du fait de la proximité du groupe CO et du substituant X . Il est probable que dans ces molécules la polarisation successive des liaisons σ (effet inductif σ) ne peut être totalement négligée. Pratiquement, les deux effets ne sont pas séparables et seront désignés globalement par le terme "effet inductif".

La perturbation du système π résulte de la somme de deux effets : mésomère et inductif π . Le premier correspond à un transfert d'électron π entre le substituant et le groupe carbonyle (59) selon le schéma :



Le second est une polarisation des électrons π du CO sans transfert de charge entre celui-ci et le substituant (60). Selon Dewar (58), seul le champ créé par le substituant serait à l'origine de cet effet alors que Murrell (67) tient également compte d'une répulsion entre les électrons π du carbonyle et du substituant. L'importance accordée à l'effet inductif π est variable, alors que certains le négligent totalement (62) Dewar (63) le considère comme seul responsable de l'hyperconjugaison du CH_3 . Dans ces conditions, aucune distinction entre les deux effets ne sera faite, le vocable mésomère se rapportera aussi bien à l'effet mésomère au sens strict qu'à l'effet inductif π . La notion d'effets de substituant ayant été précisée, nous pouvons rechercher les causes de variations des fréquences ν_{CO} , des pentes α et des intensités intégrées A_{CO} en fonction du substituant.

I - FACTEURS DE PERTURBATION DES PROPRIETES ETUDIEES

1° - Fréquences $\nu_{\text{C=O}}$

Les déplacements de fréquences $\Delta\nu_{\text{C=O}}$, en passant d'un composé à un autre, sont dûs :

- à la variation des couplages entre le vibreur $\nu_{\text{C=O}}$ et les autres vibreurs de la molécule,
- à la variation des constantes de force C=O qui résulte des modifications de structure électronique du groupe carbonyle.

La possibilité de relier les variations de fréquence aux effets de substituant va dépendre de l'importance relative de ces deux perturbations.

Deux facteurs, qui peuvent toutefois contribuer aux variations observées, sont négligés. Le premier est dû au changement dans la masse du substituant.

Halford (64) a montré que la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ de X-CO-X ne s'élève que de 20 cm^{-1} lorsque la masse de X passe de 12 à l'infini. Il est donc parfaitement justifié de ne pas le prendre en considération *.

Les valeurs différentes des angles de valence sont à l'origine du second, pour une molécule $\text{X}_2\text{C=O}$ une diminution de l'angle X-C-X de un degré entraîne un accroissement de fréquence de $1,5$ à 2 cm^{-1} (64). Les valeurs de ces angles sont de $117^\circ 29'$ pour l'acétaldéhyde (65), $112^\circ 39'$ pour le chlorure d'acétyle (66) et $110^\circ 18'$ pour le fluorure d'acétyle (67). Les contributions à l'élévation de fréquence seraient donc respectivement voisines de 10 et 14 cm^{-1} pour des accroissements totaux de 79 cm^{-1} et 124 cm^{-1} . Il faut remarquer que les modifications des angles de valence peuvent résulter d'un changement dans l'hybridation des atomes ou d'interactions électrostatiques entre le groupe C=O et les substituants. Elles seraient alors la conséquence d'effets électroniques de substituant. Nous pouvons donc considérer qu'en l'absence d'effet stérique, et s'il ne s'agit pas de composés cycliques présentant une tension, cet effet d'angle est mineur.

L'analyse vibrationnelle du spectre infrarouge montre que le mode vers 1700 cm^{-1} met fortement en jeu l'élongation $\nu_{\text{C=O}}$ mais aussi d'autres vibrateurs de la molécule. Les distributions de l'énergie potentielle pour quelques composés sont données dans le tableau XII.

Tableau XII – Distribution de l'énergie potentielle

Composé	Energie potentielle		Réf.
Acétone	$61 \nu_{\text{C=O}}$	$14 \nu_s \text{ (CCC)}$	68
Acétone	$83 \nu_{\text{C=O}}$	$11 \nu \text{ (C-C)}$	69
$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$73 \nu_{\text{C=O}}$	$13 \nu \text{ (C-N)}$	70
$\text{CD}_3\text{CON}(\text{CD}_3)_2$	$78 \nu_{\text{C=O}}$	$12 \nu \text{ (C-N)}$	70

* Toutefois il faut s'attendre à un effet de masse en passant des aldéhydes aux cétones. Son importance est difficile à évaluer car les calculs sont faits en supposant les constantes de forces invariables. L'effet de masse devrait conduire à des fréquences $\nu_{\text{C=O}}$ des cétones plus élevées que celles des aldéhydes.

Ces quelques exemples mettent en évidence les fortes interactions entre les liaisons $C=O$ et $C-X$ (où X est le substituant ou le premier atome du groupe substituant). Dans ces conditions, il semble peu probable que l'on puisse interpréter les variations de fréquence à l'aide des seuls effets de substituant. En revanche, si le premier atome du groupe substituant ne change pas (par exemple OR ou NR_2 avec R variable), cette restriction est levée. Overend et Scherrer (71) ont tenté de soustraire tous les effets externes à la vibration $\nu_{C=O}$ de façon à obtenir une fréquence $\nu_{C=O}^*$ non perturbée. Ces corrections nécessitent la connaissance préalable de la géométrie de la molécule et des différentes constantes de force. Elles fournissent des valeurs $\nu_{C=O}^*$ entachées d'une grande incertitude et d'un intérêt pratique limité.

Les effets inductif et mésomère du substituant perturbent la fréquence $\nu_{C=O}$ en modifiant l'électronégativité effective de l'atome de carbone du carbonyle et, par conjugaison, l'indice de liaison. Prenons l'exemple d'un substituant attracteur par effet inductif et donneur par effet mésomère. Le premier va diminuer la polarité du groupe CO , ce qui entraîne une contraction de la liaison et une élévation de la fréquence. Le second, en favorisant la structure limite $X_1 - \overset{O^-}{\underset{\cdot}{C}} = X_2^+$ augmente la longueur de la liaison CO et abaisse la fréquence. Les deux effets, pour un substituant donné, se combinent pour donner, selon leur grandeur relative, une élévation ou une diminution de la fréquence CO . Ce schéma offre une explication qualitative à l'ordre observé des fréquences : halogénures d'acides > esters > aldéhydes > cétones > amides.

L'effet inductif attracteur diminue à partir des halogènes, il est progressivement contrebalancé par l'effet mésomère donneur qui devient prédominant dans les amides. Les résultats des analyses vibrationnelles indiquent qu'aucune relation quantitative n'est à attendre. Pourtant, les travaux de Bratož et Besnainou (72) et les diverses relations entre les fréquences CO et les pK_a des acides (73), les potentiels d'ionisation (74, 75), les électronégativités (76), les pK_{BH^+} (77) vont à l'encontre de cette conclusion. Généralement, les substituants retenus pour établir ces relations sont insuffisamment diversifiés et elles n'apportent nullement la preuve que les fréquences dépendent essentiellement des effets de substituant.

En conclusion, si les effets de substituant sont des facteurs importants de la variation des fréquences, il n'est pas certain que leur importance soit suffisamment grande pour négliger totalement les couplages vibrationnels. Les nombreux travaux concernant les composés aromatiques (78) apportent la certitude qu'en l'absence de modification des couplages, les fréquences $\nu_{C=O}$ sont liées aux effets de substituant mesurés par les constantes de substituant σ .

2° - Pentes α - Sensibilités aux effets de solvant

La perturbation des fréquences $\nu_{C=O}$ peut s'interpréter en faisant intervenir les propriétés diélectriques du milieu (79) et les associations locales (80). Quelqu'en soit l'origine, il importe ici que la variation de la pente α , en passant d'une molécule à une autre, ne soit due qu'à des effets internes et essentiellement aux effets de substituant. Les différences de fréquences enregistrées par effets de solvant sont faibles et les couplages ne peuvent être modifiés, aussi les effets internes se réduisent aux effets électroniques de substituant. Des confirmations sont apportées par :

- la relation entre α et l'énergie de résonance des composés hétérocycliques N-acétylés (81),
- la relation entre α et la charge π de l'oxygène du carbonyle d'une part, le $pKBH^+$ d'autre part (44) dans les aldéhydes polycycliques aromatiques.

Ces composés constituent cependant un cas particulier car d'une façon générale les pentes α ne dépendent pas uniquement des effets de résonance. Comme pour les fréquences, il faut faire appel à une combinaison des effets inductif et mésomère. Par exemple, un substituant ayant un effet mésomère donneur ($NR_2 > OR \approx \text{halogènes} > \text{alkyles} > H$) augmente la charge π sur l'oxygène et la valeur de α . Au contraire, la diminution de la polarité de la liaison CO par un substituant inducto-attracteur ($\text{halogènes} > OR > NR_2 > H > \text{alkyles}$) abaisse la pente α . En combinant ces variations partielles, on retrouve l'ordre expérimental des valeurs : amides $>$ esters $>$ cétones $>$ aldéhydes $>$ halogénures d'acides.

Les pentes α dépendent donc étroitement des effets de substituant et cette propriété semble bien adaptée à leur étude.

3° - Intensités intégrées $A_{C=O}$

Les valeurs des intensités intégrées se placent dans l'ordre des effets mésomères des substituants * :



Cette observation rejoint les conclusions des calculs de Besnainou et coll. (80) qui ont obtenu un bon accord avec l'expérience en supposant que les variations de $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial R_{CO}}$ sont dues pour l'essentiel aux électrons π .

De même, la relation entre les intensités intégrées et les énergies de résonance de quelques molécules (82) montre l'importance des effets mésomères dans la détermination des valeurs d'intensités intégrées.

Un substituant inducto-attracteur va diminuer la polarité de la liaison $C=O$ et $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial R_{CO}}$ mais cet effet est secondaire : le facteur principal reste l'effet mésomère. Un substituant donneur diminue l'indice de liaison, la charge de l'oxygène s'accroît de même que $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial R_{CO}}$. Il se produit également au cours de la vibration un réarrangement des charges portées par les atomes qui est lié à la conjugaison.

Les intensités intégrées sont essentiellement liées aux effets de substituant ; pourtant l'absorption vers 1700 cm^{-1} est due au vibreur CO mais aussi aux vibreurs voisins CX . Il faut donc que les termes $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial R_{CX}}$ soient négligeables devant $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial R_{CO}}$. Cette condition est certainement remplie pour des liaisons CX peu polaires mais l'est probablement moins bien pour des substituants tels que Cl ou Br . La relation entre les intensités intégrées et les effets de substituant peut en être affectée pour ce type de substituant.

* Le substituant H constitue une anomalie, il se place en effet entre les halogènes et les cétones.

4° - Coefficient de sensibilité aux effets inductif et mésomère

La relation entre une propriété et les effets de substituant peut être décrite par l'expression :

$$P = aI + bR \quad (VI)$$

où a et b sont les coefficients de sensibilité aux effets inductif (I) et mésomère (R). Pour une propriété donnée, il est impossible de connaître exactement le rapport a/b *. En revanche, l'évolution du rapport a/b pour différentes propriétés peut être suivie. Dans ce but, nous avons déterminé pour chaque grandeur une variation moyenne $\overline{\Delta P}$ par rapport à un composé de référence : l'acétone (P°). Afin de comparer les résultats obtenus pour les fréquences, pentes α et intensités intégrées, nous avons procédé à une normalisation. On l'obtient en divisant pour chaque composé $P_{X_1COX_2} - P^\circ$ par $P_{DMA} - P^\circ$ (différence entre les valeurs de la propriété considérée pour la N,N -Diméthylacétamide et l'acétone). $\overline{\Delta P}$ est calculée à l'aide de l'expression :

$$\overline{\Delta P} = \frac{1}{n} \sum_n \frac{P_{X_1COX_2} - P^\circ}{P_{DMA} - P^\circ}$$

ou en tenant compte de (VI)

$$\overline{\Delta P} = \frac{(I_{X_1COX_2} - I^\circ) + b/a (R_{X_1COX_2} - R^\circ)}{(I_{DMA} - I^\circ) + b/a (R_{DMA} - R^\circ)}$$

Avec les composés de référence et de normalisation choisis, la dérivation de cette expression montre que $\overline{\Delta P}$ varie comme b/a . Le calcul de la variation moyenne a été fait pour quelques substituants couvrant toute la gamme des effets inductif et mésomère. Les valeurs de $\overline{\Delta P}$ figurent dans le tableau XIII.

* La détermination de I et R pour chaque substituant se fait en supposant un rapport a/b pour une propriété donnée ou pour deux substituants en des positions méta et para. Les valeurs de I et R ne se trouvent donc pas sur la même échelle.

Tableau XIII - Variations moyennes des propriétés. *

Composés	CH ₃ COCl	CH ₃ COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	CH ₃ COCH ₃	C ₆ H ₅ COH	C ₆ H ₅ COCH ₃	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ CON(CH ₃) ₂	Variation moyenne
$\bar{\nu}$	- 1,53	- 0,42	- 0,085	0	0,15	0,48	1	1,3	0,12
α	- 0,165	0,23	0,18	0	0,005	0,04	1	0,76	0,25
$A^{1/2}$	- 0,48	0,57	0,57	0	0,26	0,18	1	0,83	0,49

La sensibilité à l'effet mésomère s'accroît en passant des fréquences aux pentes et aux intensités intégrées. Ces résultats illustrent le danger de conclusions sur la nature des effets de substituant ou sur la répartition électronique, faites après l'étude d'une seule propriété. Ils montrent aussi que les fréquences, pentes α et intensités intégrées par leurs sensibilités variables aux effets inductif et mésomère constituent un ensemble bien adapté à l'étude des effets de substituant (dans l'hypothèse où l'action de ces facteurs est toujours prédominante).

II - FACTEURS CARACTERISTIQUES DES SUBSTITUANTS

1° - Relations entre les séries par propriété

Si, pour une propriété, chaque substituant est caractérisable par une constante, il doit exister des relations linéaires entre les différentes séries de composés (CH₃COX, HCOX, C₆H₅COX, C₂H₅OCOX, R₂NCOX). En se limitant aux dérivés des acides carboxyliques, ces relations ont effectivement été observées par Exner et Horak (83) avec les fréquences ν_{CO} des séries C₆H₅COX, CH₃COX, CCl₃COX, NCCH₂COX, pNO₂C₆H₄COX. Ils ont pu ainsi caractériser l'effet de chaque substituant sur les fréquences par une constante k.

* Bien qu'il suffise en principe d'un seul composé X₁COX₂ pour suivre la variation de b/a , nous avons préféré faire une moyenne pour éliminer une possible valeur anormale pour un type de substituant. En particulier, nous supposons implicitement que les seuls facteurs de variation sont les effets de substituant. En étudiant différents substituants, tout autre facteur accidentel verra son importance minimisée.

Pour l'ensemble des composés et des propriétés que nous avons étudiés, la série CH_3COX a été prise comme référence. Le tableau XIV rassemble les résultats des corrélations $P_{X_1\text{COX}_2} = P_o + \rho P_{\text{CH}_3\text{COX}_2}$.

Tableau XIV – Relations entre les propriétés des différentes séries de composés.

1° Fréquences

Série	r *	S **	P _o	ρ	n ***
H COX	0,973	4,7	– 3,8	0,55	10
C ₆ H ₅ COX	0,985	6,9	– 25,5	0,91	15
C ₂ H ₅ O COX	0,91	8,3	+ 13,5	0,54	7
(C ₂ H ₅) ₂ N COX	0,92	17,7	– 45	0,64	5
(CH ₃) ₂ N COX	0,94	15,6	– 45	0,70	5

* coefficient de corrélation

** écart-type

*** nombre de composés

2° Pentes α

Série	r	S	P _o	ρ	n
H COX	0,957	0,16	0,51	0,58	9
C ₆ H ₅ COX	0,989	0,09	0,19	0,73	11
C ₂ H ₅ O COX	0,79	0,39	0,59	0,51	7
(C ₂ H ₅) ₂ N COX	0,56	0,53	1,88	0,34	5
(CH ₃) ₂ N COX	0,58	0,59	1,92	0,38	5

3° Intensités intégrées

Série	r	S	P _o	ρ	n
H COX	0,95	7,2	–11	1,19	8
C ₆ H ₅ COX	0,88	7,2	27	0,74	11
C ₂ H ₅ O COX	0,88	9,6	59	0,70	6
(C ₂ H ₅) ₂ N COX	0,16	19	151	–0,12	4
(CH ₃) ₂ N COX	0,68	13	98	0,43	4

La limitation aux dérivés des acides améliore les corrélations ; pour la série C₆H₅ COX le coefficient de corrélation devient égal à 0,998 et l'écart-type à

$3,1 \text{ cm}^{-1}$. Pour les séries étudiées par Exner et Horak, les coefficients de corrélation sont toujours supérieurs ou égaux à 0,98.

A l'exception des fréquences, il est impossible d'attribuer aux substituants une constante valable pour toutes les séries. Seules les séries CH_3COX , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$ et HCOX sont linéairement reliées avec une précision satisfaisante à la fois pour les fréquences et les pentes α . Des résultats se dégagent les variations systématiques suivantes :

— Pour les trois propriétés, la précision des corrélations décroît dans l'ordre $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX} > \text{HCOX} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O COX} > \text{NR}_2\text{COX}$.

— Pour une même série, les coefficients de corrélation diminuent en passant des fréquences aux pentes α et intensités intégrées.

Ces variations ne sont certainement pas dues à des effets externes au groupe CO puisque ce sont les fréquences, propriété qui dépend probablement le moins des effets de substituant, qui donnent les meilleures relations *. Au contraire, elles sont liées aux effets de substituant : la précision est d'autant moins bonne que la propriété dépend plus des effets mésomères et elle diminue avec le caractère donneur par effet mésomère du substituant X_1 . Nous sommes donc conduits à formuler l'hypothèse suivante : l'effet mésomère d'un substituant est variable, il est fonction de l'action du deuxième groupe fixé sur le carbonyle. Cette hypothèse a été confirmée en étudiant non plus une propriété du groupe CO mais une propriété spécifique d'un des substituants (C_6H_5) en fonction du second (X) dans la série $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$.

2° - Intensités intégrées des vibrations ν_{16} du cycle benzénique

Ces absorptions sont associées aux vibrations de valence du noyau benzénique. Elles sont inactives en infrarouge dans le benzène. Lors d'une substitution, il apparaît une dissymétrie des charges et ces vibrations deviennent actives. Brownlee

* L'existence de ces relations montre que les couplages entre un substituant et le groupe $\text{C}=\text{O}$ ne sont pas modifiés par le second substituant.

et coll. (62) ont montré que les valeurs $(A_{\nu_{16a} + \nu_{16b}})^{1/2}$ sont reliées aux facteurs σ_R^o de Taft (84). L'intensité intégrée de ces bandes est donc proportionnelle à la conjugaison entre le cycle et le substituant. En mesurant ces valeurs pour la série C_6H_5COX nous pouvons déterminer l'importance des interactions entre les systèmes π du cycle aromatique et du groupe COX d'une part, l'influence de X sur cette interaction d'autre part.

Les valeurs du tableau XV sont la somme des intensités intégrées des deux bandes ν_{16a} et ν_{16b} et la racine carrée de cette somme. (La méthode d'intégration est décrite dans la partie expérimentale).

Tableau XV — Intensités intégrées ν_{16} de C_6H_5COX ($l. mole^{-1} cm^{-2}$)

X	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ [*]	OCH ₃	OC ₂ H ₅	Br	Cl	N(CH ₃) ₂	CF ₃	CN
A	1297	900	808	840	645	775	1065	939	625	1638	2153
A ^{1/2}	36	30	28,5	29	25,5	27,8	32,6	30,6	25,0	40,4	46,4

* Afin de tenir compte de la présence de deux cycles aromatiques, la valeur donnée pour la benzophénone est égale à la moitié de l'intensité intégrée expérimentale.

La diminution d'intensité, en passant du benzaldéhyde aux autres composés, peut résulter d'une rotation du groupe COX autour de la liaison Ph—C. Cette rotation serait provoquée par l'encombrement des substituants plus grand que celui de l'hydrogène. En fait, ce facteur n'est certainement pas primordial : le groupe CF₃, plus encombrant que CH₃, augmente l'intensité alors que CH₃ la diminue. Il est certain toutefois que la benzophénone n'est pas une molécule plane, chaque cycle effectue une rotation d'un angle φ par rapport au plan C—CO—C. Cet angle a été calculé et déterminé pour différents états physiques ; sa valeur se situe généralement entre 20 et 25° (85). Hormis ce composé, les intensités intégrées ν_{16a} dépendent de la conjugaison entre le cycle et le groupe COX. Leurs valeurs apportent la confirmation de l'hypothèse avancée précédemment puisque la conjugaison diminue lorsque l'effet mésomère donneur de X augmente et croît lorsque celui-ci est attracteur. Cette conclusion est en accord avec les résultats des calculs de distributions de charges effectués par Pople et coll. (86) : le caractère de double liaison Ph—C diminue du benzaldéhyde au fluorure, acide benzoïque et benzamide. L'effet mésomère d'un

substituant est donc fonction du second substituant du groupe carbonyle. La forte interaction entre la liaison CO et les orbitales 2p des substituants réduit celle avec le cycle aromatique et est à l'origine de cette dépendance.

Nous avons remarqué que l'intensité intégrée et les coefficients de diffusion Raman de la vibration ν_{CO} ($k_{\text{C=O}}^{\text{d}}$) (87) des composés $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$ varient dans le même sens (fig.14): ils diminuent avec l'effet mésomère donneur de X. Un examen du tableau XVI où sont reportés les $k_{\text{C=O}}^{\text{d}}$ de quelques composés montre

Tableau XVI — $k_{\text{C=O}}^{\text{d}}$ de X_1COX_2

Série X_1COX_2	H	CH_3	OC_2H_5	C_6H_5
CH_3COX	0,083	0,082	0,078	1,25
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COX}$	1,31	0,84	0,39	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$	2,14	1,25	0,75	2,50

que ces valeurs sont très faibles pour les composés saturés et augmentent avec l'insaturation de X_1 . Il est également remarquable que les substituants CH_3 et OC_2H_5 n'augmentent pas $k_{\text{C=O}}^{\text{d}}$ en série aliphatique mais diminuent ces grandeurs dans les séries $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOX}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$ alors qu'un substituant C_6H_5 augmente $k_{\text{C=O}}^{\text{d}}$ dans tous les cas. Cette différence entre les effets des substituants sur le système π^* montre que l'effet mésomère a des causes multiples et que l'interaction des effets des substituants ne les fait pas toutes intervenir. Nous observons effectivement que les variations d'intensité ν_{16} ne sont pas liées uniquement aux facteurs $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$. La relation entre ν_{16} et σ_{I} et $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ s'écrit :

$$A_{1/2}^{\nu_{16}} = 0,96 + 0,27 \sigma_{\text{I}} + 0,68 \sigma_{\text{R}}^{\circ}$$

($r = 0,94$; $F = 27$)

* L'étude des composés $\text{X}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{COX}_2$ et $\text{X}_1\text{CH}_2\text{COX}_2$ montre que les coefficients de diffusion Raman sont indépendants des effets inductifs.

** Les facteurs $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ sont ceux de Taft (84) complétés par Katritzky (62), les facteurs σ_{I} ont été sélectionnés par Charton (88).

elle comporte un coefficient de sensibilité à l'effet inductif de X important alors que $A^{1/2} \nu_{16}$ ne dépend que de la conjugaison entre le cycle et le groupe COX.

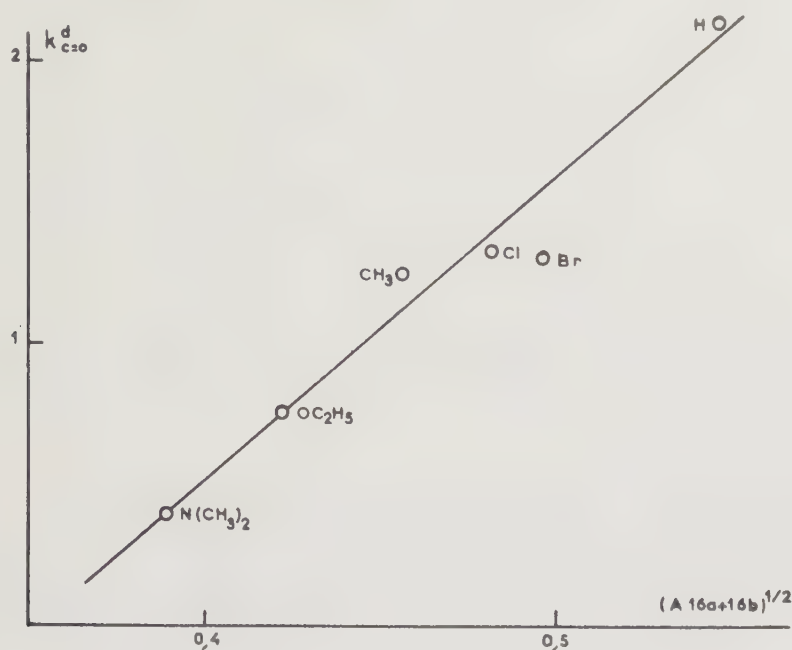


Fig. 14. — Relation entre $A^{1/2} (\nu_{16a} + \nu_{16b})$ et k_{CO}^d .

En conclusion, les variations des pentes α , des intensités intégrées et à un degré moindre des fréquences peuvent s'interpréter qualitativement à l'aide des effets électroniques des substituants à condition de tenir compte de la non additivité des effets mésomères. Sur cette base, la recherche de corrélations entre les valeurs de ces propriétés et les constantes de substituant peut être entreprise.

■■■■■■■■■■

CHAPITRE III

RELATIONS PROPRIETES - CONSTANTES DE SUBSTITUANT

Les relations linéaires d'enthalpie libre sont actuellement limitées aux fréquences CO. Elles concernent toutes un nombre limité de composés dont la structure doit être voisine. Ces relations sont résumées dans le tableau XVII.

Tableau XVII - Relations $\nu_{C=O} = f(\sigma)$

Réf.	Composés	relations	nb. points	r	écart type
89	* C_6H_5COX	$\nu_{C=O} = 1705,3 + 0,1\sigma_I + 0,03\sigma_R$	12		
90	$CH_3COX (F, Cl, Br, OH, OMe, OEt, ph)$	$\nu_{C=O}^{sol.} = 1655 + 53,7\sigma^*$	7		
51	$RCOR' (R \text{ ou } R' = CH_3, C_2H_5, iC_3H_7, tC_4H_9)$	$\nu_{C=O} = \nu_0 + 7,1\sigma^* + 5,3\sum E_S$	9		
91	$RCOOR' (R \text{ ou } R' \text{ " " "})$	$\nu_{C=O} = 1770 + 50\sum\sigma^*$	16		
52	* X_1COX_2	$\nu_{C=O} = 1720 + 15\sum\sigma^*$			
77	*** $C_6H_5COX (Cl, OC_2H_5, OCH_3, OH, H, CH_3, NH_2, N(CH_3)_2)$	$\nu_{C=O} = 1709 + 242\sigma_m$	8	0,96	13
77	*** $CH_3COX (Br, Cl, OH, OCH_3, OC_2H_5, H, CH_3)$	$\nu_{CO} = 1731 + 280\sigma_m$	7	0,98	7,5
92	* $RCOR' (R \text{ et } R' \text{ alkyles variables})$	$\nu_{CO} = 1741 + 22\sum\sigma^* + 4\sum E_S$	8		
93	** $H_2C=CH-COX (OH, OMe, OEt, Cl, H)$	$\nu_{CO} = 1618 - 43,9\sigma_I - 49,8\sigma_R$	5	0,986	2,87
93	** $H_2C=C(CH_3)COX (\text{ " " " })$	$\nu_{CO} = 1648 - 27,2\sigma_I + 5,4\sigma_R$	5	0,995	0,78

* Les auteurs ne précisent pas les composés utilisés dans la corrélation

** Fréquences Raman

*** Les substituants C_6H_5 ne sont pas inclus, les déviations sont très importantes.

Ces relations appellent différentes remarques :

- L'effet des substituants sur la fréquence CO est essentiellement inductif, aussi les facteurs σ_m ou σ^* sont souvent utilisés. Pour les relations avec une somme pondérée $\sigma_I + \sigma_R$ le pourcentage de σ_I est supérieur à celui de σ_R .

- La validité des constantes σ^* pour les groupes alkyles a été mise en doute (94) ; or trois de ces relations sont limitées à ces substituants.

- Les relations originales entre ν_{CO} des composés C_6H_5COX et CH_3COX qui ont été établies graphiquement et non par la méthode des moindres carrés semblent excellentes. Ceci n'est dû qu'à un choix particulier de substituants : certains substituants ne figurent que dans une série, il apparaît que les points manquants se placent en dehors des droites. De plus, la droite pour la série C_6H_5COX n'est obtenue qu'en prenant des fréquences CO pour des solutions dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme. Cet exemple illustre la nécessité d'une grande rigueur lors de la réalisation de l'échantillonnage des substituants et des valeurs correspondantes des propriétés.

I - ECHELLES DE CONSTANTES σ

L'étude des facteurs de variation des propriétés a fait apparaître une sensibilité variable aux effets inductif et mésomère. En conséquence, toutes les échelles de constantes de substituant que nous utiliserons reposent sur la séparation de l'effet total de substituant, mesuré par les différents paramètres σ du type Hammett (σ , σ° , σ^+ , ...) en composantes inductive σ_I et de résonance σ_R

$$\sigma = \sigma_I + \lambda \sigma_R.$$

(λ est un facteur de combinaison linéaire variable selon les échelles).

Parmi les différentes séparations proposées depuis les travaux initiaux de Taft (95) nous avons choisi les échelles σ_I , σ_R de Taft, d'Exner et de Swain-Lupton. Nous rappellerons brièvement leur mode de définition.

1° - Les échelles σ_I , σ_R° , σ_R^+ , $\sigma_{R(BA)}$ de Taft (3)

L'échelle σ_I d'effets inductifs de Taft est définie à partir du pK_a des acides cyclaniques $X - \widehat{C}(CH_2)_n - COOH$ (A) de géométrie comparable à celle de l'acide benzoïque.

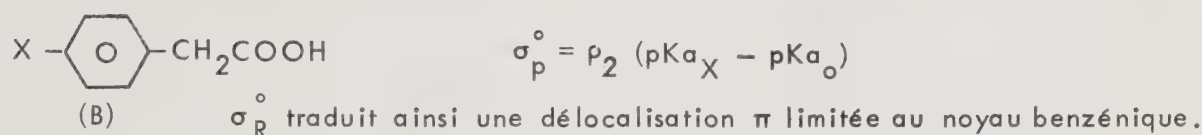
$$\sigma_I, X = \rho_1 (pK_a X - pK_a O)$$

ρ_1 est une constante de normalisation calculée de manière à placer les divers paramètres sur la même échelle. Les valeurs de pK_{aX} et pK_{aO} sont celles de l'acide substitué par X et de l'acide de référence (X = H).

L'échelle σ_R° d'effet de résonance s'obtient par la différence :

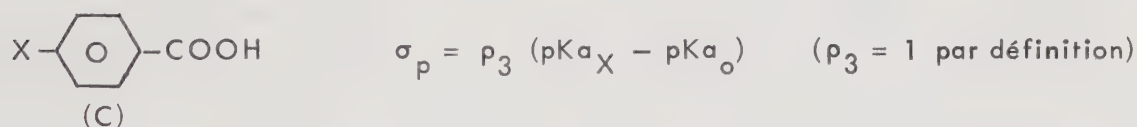
$$\sigma_R^\circ = \sigma_p^\circ - \sigma_I$$

où σ_p° est calculé à l'aide du pK_a des acides phénylacétiques parasubstitués (B) :

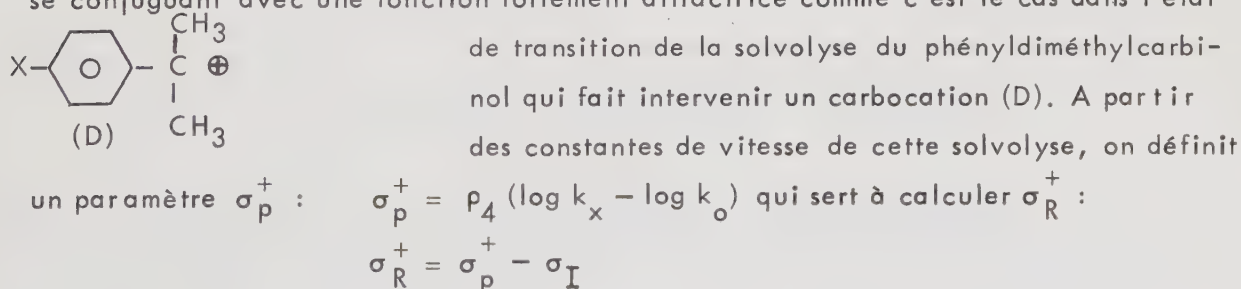


σ_R (BA) mesure l'effet donneur de substituants se conjuguant avec une fonction Y faiblement attractrice comme la fonction COOH des acides benzoïques. Cette échelle s'obtient à partir du facteur de Hammett σ_p : $\sigma_R(BA) = \sigma_p - \sigma_I$

Rappelons que σ_p traduit l'effet électrique total d'un substituant para lors de la dissociation d'acides benzoïques (c)



Enfin, σ_R^+ convient mieux pour caractériser l'effet donneur de substituants se conjuguant avec une fonction fortement attractrice comme c'est le cas dans l'état



Les valeurs numériques de ces quatre paramètres (Tableau XVIII) sont celles remises à jour par Taft et coll. (3). D'autres valeurs ont été proposées pour σ_I par Charton (88) et pour σ_R° par Katritzky et col (62) ; nous les utiliserons également car elles ont l'avantage d'exister pour un plus grand nombre de substituants.

Tableau XVIII - Constantes σ

Substituants	$\mathcal{F}$	$\mathcal{R}$	σ'_I	σ'_R	$(\sigma_I)^*$	$(\sigma_R^\circ)^*$	σ_I	σ_R°	σ_I	$\sigma_{R(BA)}$	σ_I	σ_R^+
CN	0,847	0,184	0,61	0	0,58	0,085	0,52	0,14	0,56	0,13	0,56	0,13
CF ₃	0,631	0,186	0,46	0	0,42	0,111	0,41	0,13	0,45	0,08	0,45	0,08
CCl ₃			0,40	0								
Cl	0,69	-0,161	0,51	-0,36	0,47	-0,217	0,47	-0,2	0,46	-0,23	0,46	-0,36
Br	0,727	-0,176	0,50	-0,34	0,45	-0,231	0,45	-0,16	0,44	-0,19	0,44	-0,30
I	0,672	-0,197	0,44	-0,31	0,39	-0,221	0,39	-0,12				
H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
CH ₃	-0,052	-0,141	-0,08	-0,05	-0,05	-0,099	-0,05	-0,10	-0,04	-0,11	-0,04	-0,25
C ₂ H ₅	-0,065	-0,114			-0,05	-0,103						
i-C ₃ H ₇					-0,03	-0,115						
t-C ₄ H ₉	-0,104	-0,138			-0,07	-0,135						
C ₆ H ₅	0,139	-0,088	0,08	-0,06	0,10	-0,096	0,10	-0,10	0,1	-0,11	0,1	-0,30
OCH ₃	0,413	-0,50	0,33	-0,64	0,25	-0,43	0,26	-0,41	0,27	-0,61	0,27	-1,02
OC ₂ H ₅	0,363	-0,444			0,27	-0,439						
OCH ₂ CH ₂ CH ₃	0,41	-0,551										
OCH(CH ₃) ₂					0,26	-0,428						
OC ₆ H ₅	0,747	-0,74	0,42	-0,51	0,39	-0,364			0,38	-0,58	0,38	-0,87
OH	0,487	-0,643	0,31	-0,68	0,25	-0,402	0,27	-0,44				
SC ₂ H ₅ *	0,464	-0,111	0,22	-0,24	0,25	-0,192	0,19	-0,17				
NH ₂	0,037	-0,681	0,11	-0,78			0,10	-0,48	0,12	-0,82	0,12	1,61
N(CH ₃) ₂			0,11	-0,94			0,05	-0,52	0,06	-0,83	0,06	-1,75

* Les valeurs σ_I , σ_R° sont celles de SCH₃

2° - Les échelles σ'_I et σ'_R d'Exner (96) (Tableau XVIII)

L'échelle d'Exner se distingue de celle de Taft par une différence dans l'importance accordée aux facteurs inductif et de résonance pour l'échelle σ_p

$$\sigma_p = 1,14 \sigma'_I + \sigma'_R$$

Ceci conduit à des valeurs σ'_R nulles pour les substituants CF₃ et CN.

3° - L'échelle $\mathcal{F}$ et $\mathcal{R}$ de Swain et Lupton (97) (Tableau XVIII)

Swain et Lupton ont analysé l'ensemble des échelles σ publiées sous la forme $\sigma = f\mathcal{F} + r\mathcal{R}$.

Ayant adopté une échelle inductive $\mathcal{F}$ proportionnelle à σ_I ils aboutissent par différentes méthodes statistiques et à partir d'hypothèses simplificatrices (par exemple que la valeur de résonance $\mathcal{R}$ pour le substituant $+N(CH_3)_3$ était nulle) à une échelle de résonance $\mathcal{R}$. Selon ces auteurs, cette échelle est unique et générale. Bien que ces paramètres aient déjà fait preuve d'une certaine insuffisance (3,98), il nous a paru intéressant de les tester du fait de leur mode de définition original et de leur apparition récente.

II - RESULTATS

Les corrélations ont été établies en considérant chaque série séparément puis en prenant l'ensemble des composés X_1COX_2 . Dans ce dernier cas, ce sont les sommes $\sigma_I X_1 + \sigma_I X_2$ et $\sigma_R X_1 + \sigma_R X_2$ qui sont corrélées avec les propriétés étudiées. Les relations sont calculées par la méthode des moindres carrés sous la forme :

$$P = B_0 + B_1 Z_1 + B_2 Z_2$$

où Z_1 et Z_2 sont les constantes inductive et de résonance des échelles utilisées. Outre les coefficients de régression B_0 , B_1 et B_2 , cette méthode permet le calcul :

- du coefficient de corrélation multiple R ,
- de la valeur F du test de Fisher,
- des écarts-types S' et S de P l'un par rapport à la régression, l'autre par rapport à la moyenne $\bar{P}$,
- des écarts-types SB_i des coefficients B_i .

(La méthode des moindres carrés et les définitions des paramètres sont rappelées dans l'appendice II).

Tableau XIX - Relations ν_{CO} - constantes de substituant

ν_{CO} CH_3COX

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,74	7,4	-15	79	-12	27	37	12	21	26	15
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}'$	0,70	4,2	-18	143	17	37	47	22	50	35	12
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}^{\circ}$	0,71	4,4	-32,6	177	-5,2	38	48	23	61	58	12
$(\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}^{\circ})^*$	0,68	5,7	-21	106	-55	29	37	14	37	49	16
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{RBA}}$	0,68	3,1	-22	146	15	39	48	25	63	39	10
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}^+$	0,71	3,6	-15	139	15	38	48	25	61	20	10

ν_{CO} $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,69	4,4	-43	62	-32	26	33	13	23	24	13
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}'$	0,59	2,4	-45	105	-1,7	36	40	21	48	32	12
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}^{\circ}$	0,63	2,5	-54	132	-25	36	41	22	58	50	11
$(\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}^{\circ})^*$	0,73	5,7	-45	83	-81	25	34	12	33	39	13
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{RBA}}$	0,59	2,2	-48	116	-2,2	37	41	23	57	35	11
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}^+$	0,60	2,3	-42	109	-6,3	37	41	24	58	19	11

ν_{CO} $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,66	1,2	5,9	36	16	22	23	14	31	48	6
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}'$	0,72	1,6	14	44	237	22	25	20	46	46	6
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}^{\circ}$	0,74	1,2	15	-3,9	169	24	26	21	106	230	5
$(\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}^{\circ})^*$	0,66	1,1	6,8	53	23	22	23	14	42	52	6
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{RBA}}$	0,68	0,9	7,1	46	49	26	25	25	100	250	5
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}^+$	0,70	1	9,7	45	35	26	25	24	72	101	5

ν_{CO} $(\text{CH}_3)_2\text{NCOX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,976	10	-57	113	41	14	37	11	25	47	4
$(\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}^{\circ})^*$	0,98	14	-56	175	56	12	38	9	36	46	4
$\sigma_{\text{I}}', \sigma_{\text{R}}^+$	0,86	3	-63	163	15	29	40	19	72	20	5

ν_{CO} X_1COX_2

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\Sigma \mathcal{F}, \Sigma \mathcal{R}$	0,55	6,8	-19	44	-14	30	35	10	14	16	34
$\Sigma \sigma_{\text{I}}', \Sigma \sigma_{\text{R}}'$	0,56	6,3	-18	93	21	39	45	13	28	14	31
$\Sigma \sigma_{\text{I}}', \Sigma \sigma_{\text{R}}^{\circ}$	0,45	2,9	-28	92	2,4	43	45	16	38	27	26
$\Sigma \sigma_{\text{I}}', \Sigma \sigma_{\text{R}}^{\circ})^*$	0,55	7,3	-22	41	-53	30	35	9	18	23	37
$\Sigma \sigma_{\text{I}}', \Sigma \sigma_{\text{RBA}}$	0,57	5,6	-28	107	15	39	45	17	33	17	26
$\Sigma \sigma_{\text{I}}', \Sigma \sigma_{\text{R}}^+$	0,61	6,7	-19	101	13	37	45	17	33	9	26

Tableau XX - Relation α_{CO} - Constantes de substituant

$\alpha \text{ CH}_3\text{COX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	N
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,95	43	0,90	-0,80	-1,7	0,13	0,37	0,06	0,14	0,18	13
σ_I', σ_R'	0,94	30	0,94	-0,17	-0,20	0,28	0,75	0,17	0,39	0,29	11
σ_I, σ_R	0,89	16	1,04	-1,6	-2,67	0,37	0,74	0,23	0,59	0,60	11
$(\sigma_I)^*, (\sigma_R)^*$	0,87	20	0,89	-1,06	-2,1	0,22	0,41	0,10	0,28	0,36	16
σ_I, σ_{RBA}	0,94	22	0,94	-1,32	-2,04	0,32	0,80	0,2	0,50	0,35	9
σ_I, σ_R^+	0,975	57	0,82	-1,04	-1,18	0,20	0,80	0,13	0,33	0,13	9

$\alpha \text{ C}_6\text{H}_5\text{COX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	N
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,90	19	1,03	-0,7	-1,26	0,25	0,53	0,12	0,23	0,23	12
σ_I', σ_R'	0,92	21	1,01	-1,3	-1,43	0,25	0,58	0,14	0,36	0,26	10
σ_I, σ_R	0,90	15	1,04	-1,12	-2,2	0,37	0,74	0,23	0,65	0,52	10
$(\sigma_I)^*, (\sigma_R)^*$	0,92	25	0,89	-0,66	-1,35	0,13	0,32	0,07	0,19	0,21	12
σ_I, σ_{RBA}	0,93	25	1,0	-1,16	-1,57	0,29	0,74	0,18	0,48	0,28	10
σ_I, σ_R^+	0,97	55	0,9	-0,96	-0,90	0,20	0,74	0,13	0,33	0,11	10

$\alpha \text{ C}_2\text{H}_5\text{O COX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,989	66	1,47	-1,33	0,42	0,09	0,44	0,06	0,12	0,18	6
σ_I', σ_R'	0,993	109	1,39	-1,50	-0,78	0,06	0,44	0,06	0,138	1,35	6
σ_I, σ_R	0,993	74	1,37	-1,47	-0,92	0,08	0,48	0,07	0,34	0,74	5
$(\sigma_I, \sigma_R)^*$	0,987	55	1,45	-0,02	-0,35	0,09	0,44	0,06	0,17	0,22	6
σ_I, σ_{RBA}	0,996	126	1,37	-1,43	-0,87	0,06	0,48	0,05	0,23	0,57	5
σ_I, σ_R^+	0,995	117	1,38	-1,55	-0,34	0,06	0,48	0,06	0,17	0,24	5

$\alpha (\text{CH}_3)_2\text{N COX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,94	4	2,5	-1,7	-1	0,33	0,57	0,26	0,6	1,12	4
$(\sigma_I, \sigma_R)^*$	0,95	4,7	2,5	-2,7	-1,3	0,30	0,57	0,23	0,92	1,20	4
σ_I, σ_{RBA}	0,87	3,2	2,5	-2,5	-0,75	0,43	0,62	0,28	1,1	0,65	5
σ_I, σ_R^+	0,88	3,3	2,5	-2,4	-0,37	0,43	0,62	0,28	1,1	0,3	5

$\alpha \text{ X}_1\text{COX}_2$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\Sigma \mathcal{F}, \Sigma \mathcal{R}$	0,80	25	1	-0,76	-0,94	0,28	0,45	0,1	0,14	0,16	32
$\Sigma \sigma_I', \Sigma \sigma_R'$	0,80	23	1,26	-1,55	-0,99	0,45	0,73	0,16	0,34	0,17	28
$\Sigma \sigma_I, \Sigma \sigma_R$	0,85	28	1	-1,46	-1,8	0,40	0,75	0,19	0,39	0,31	24
$\Sigma (\sigma_I, \sigma_R)^*$	0,63	11	0,94	-0,7	-0,8	0,29	0,37	0,09	0,18	0,22	36
$\Sigma \sigma_I, \Sigma \sigma_{RBA}$	0,88	36	1,11	-1,7	-1,2	0,38	0,78	0,17	0,35	0,18	24
$\Sigma \sigma_I, \Sigma \sigma_R^+$	0,91	51	0,96	-1,47	-0,7	0,33	0,78	0,15	0,3	0,08	24

Tableau XXI - Relations $A^{1/2} \text{CO}$ - Constantes de substituant

$A^{1/2} \text{CH}_3\text{COX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,88	13	82	14	-39	7,4	14	3,9	6,7	9	11
σ_I', σ_R'	0,95	20	80	3	-54	7,3	19	5,3	11,4	8	7
$\sigma_I, \sigma_R^{\circ}$	0,92	14	77	25	-90	8,3	18	6,6	15,9	17	8
$(\sigma_I, \sigma_R^{\circ})^*$	0,95	49	78	20	-69	4,4	13	2,3	5,8	8	13
$\sigma_I, \sigma_R^{\text{BA}}$	0,91	12	79	18	-55	9	18	7,3	16	11	8
σ_I, σ_R^+	0,93	17	74	29	-32	7,9	18	6,8	15	5	8

$A^{1/2} \text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,81	7,	87	15	-24	7,3	11	3,7	6,7	8	11
σ_I', σ_R'	0,90	15	87,5	8	-37	6,9	14	4,0	9,4	7	10
$\sigma_I, \sigma_R^{\circ}$	0,81	6	88	19	-54	9,4	14	5,8	16	16	9
$(\sigma_I, \sigma_R^{\circ})^*$	0,89	17	84	26	-42	5,8	11	2,8	7,6	9	12
$\sigma_I, \sigma_R^{\text{BA}}$	0,85	9	88	15	-36	8,1	13	5,1	13	8	10
σ_I, σ_R^+	0,87	11	86	20	-21	7,5	13	4,8	12	4	10

$A^{1/2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,92	8,8	106	30	-63	7,2	14	4,8	10	15	6
σ_I', σ_R'	0,12	0,02	-	-	-	22	14	-	-	-	6
$\sigma_I, \sigma_R^{\circ}$	0,53	0,4	112	7	13	7,3	6	6,4	32	70	5
$(\sigma_I, \sigma_R^{\circ})^*$	0,93	10	107	33	-67	6,7	15	4,3	13	16	6
$\sigma_I, \sigma_R^{\text{BA}}$	0,64	0,7	115	-4	45	6,7	6	6,3	25	63	5
σ_I, σ_R^+	0,59	0,5	114	4	14	7	6	6,5	19	27	5

$A^{1/2} (\text{CH}_3)_2\text{NCOX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,73	0,6	141	24	9,6	12	10,7	10	23	43	4
$(\sigma_I, \sigma_R^{\circ})^*$	0,75	0,6	141	38	11	12	10	9,5	37	48	4
$\sigma_I, \sigma_R^{\text{BA}}$	0,66	0,8	136	38	-13	14	13	9,2	35	21	5
σ_I, σ_R^+	0,65	0,7	137	40	-5,4	14	13	9,5	36	10	5

$A^{1/2} \text{X}_1\text{COX}_2$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\Sigma \mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,80	20	83	15	-28	10	17	3,8	5,3	6	27
$\Sigma \sigma_I', \Sigma \sigma_R'$	0,91	50	84	1	-43	10	24	4,4	8,6	4	23
$\Sigma \sigma_I, \Sigma \sigma_R^{\circ}$	0,86	25	79	15	-73	13	24	6,7	13	10	20
$\Sigma (\sigma_I, \sigma_R^{\circ})^*$	0,92	73	78	22	-50	6	17	2,4	5	5	31
$\Sigma \sigma_I, \Sigma \sigma_R^{\text{BA}}$	0,86	26	84	5	-43	12	23	6	12	6	22
$\Sigma \sigma_I, \Sigma \sigma_R^+$	0,69	9	91	1	-18	17	23	8,1	16	4	22

Les résultats des calculs sont consignés respectivement dans les tableaux XIX, XX et XXI pour les fréquences ν_{CO} , les pentes α^* et les intensités intégrées. A titre de comparaison, les corrélations entre les fréquences ν_{CO} des acétophénones méta et para substituées et les constantes (78) sont reportées dans le tableau XXII.

Tableau XXII — Relations $\nu_{\text{C=O}}$ acétophénones — constantes de substituant

Acétophénones p-substituées											
	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,982	94	-1,29	7,87	17,57	1,39	6,5	0,88	1,23	1,73	10
σ'_I, σ'_R	0,982	96	-1,64	17,29	17,28	1,37	6,5	0,80	1,76	1,51	10
σ_I, σ_R	0,967	50	-1,30	13,13	23,57	1,87	6,5	1,18	2,68	2,95	10
Acétophénones m-substituées											
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,984	75	-0,07	7,74	6,5	0,93	4,4	0,68	0,91	1,23	8
σ'_I, σ'_R	0,985	79	0,12	13,6	7,2	0,91	4,4	0,62	1,26	1,07	8
σ_I, σ_R	0,994	203	-0,10	12,9	9,6	0,57	4,4	0,41	0,93	0,96	8

III - L'ABSORPTION ν_{CO} ET LES CONSTANTES DE SUBSTITUANT

L'analyse des corrélations fait immédiatement apparaître une différence de comportement des trois propriétés.

— Les régressions avec les fréquences possèdent, quelle que soit la série des coefficients de corrélation et des tests F de faibles valeurs. Si l'on exclut la série R_2NCOX , le meilleur coefficient de corrélation n'est que de 0,74 pour un écart-type de 27 cm^{-1} . Par ailleurs, le signe des coefficients B_2 souvent négatif est l'inverse de celui attendu. Il n'existe donc pas de relation quantitative générale entre les fréquences CO et les effets de substituant. Pourtant, la perturbation des fréquences CO par un substituant est caractérisable par la constante k définie par Exner et Horak (83).

* Dans les corrélations avec les pentes α les composés comprenant les substituants C_2H_5 ou $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ainsi que le $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ n'ont pas été retenus même si les facteurs σ sont connus. Les pentes pour ces composés sont faussées par l'existence d'isomérisation de rotation (cétones) ou de résonance de Fermi non corrigée ($\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$).

Elle inclut donc des effets non électriques. Les variations de fréquence ne seront reliées aux effets de substituant que pour des séries très homogènes et dans ce cas les faibles différences des constantes de substituant interdisent la recherche de corrélation.

- A l'inverse des fréquences, les relations avec les pentes α sont satisfaisantes (à l'exception de la série R_2NCOX). Les coefficients de corrélation sont parfois supérieurs à 0,97 et les tests F donnent un pourcentage de confiance des corrélations voisin de 99,9 %. Les pentes α dépendent donc des effets électriques des substituants et les facteurs σ traduisent convenablement les variations observées dans les différentes séries.

- Les intensités intégrées constituent un cas intermédiaire entre les fréquences et les pentes α . Si pour la série CH_3COX la précision des relations reste acceptable, elle diminue considérablement en passant aux séries C_6H_5COX , C_2H_5OCOX et R_2NCOX . Deux facteurs sont susceptibles de provoquer ces différences. D'une part les effets externes au groupe CO, moins importants que pour les fréquences puisque les relations sont meilleures, peut avoir une action résiduelle *. D'autre part, la comparaison des séries entre elles a montré que la non additivité des effets mésomères est très sensible pour les intensités intégrées qui dépendent essentiellement de ces effets. La qualité des relations diminue parallèlement à l'augmentation de l'interaction entre les effets des deux substituants. La série C_2H_5OCOX constitue un exemple type : les substituants CF_3 ou CN, attracteurs par effet mésomère, modifient peu ou même accroissent l'intensité intégrée. Ceci correspond en fait à une exaltation de l'effet mésomère du OC_2H_5 par CF_3 et CN.

La non additivité des effets de substituant se manifeste aussi lorsque les relations sont recherchées pour l'ensemble des composés. Il y a, pour les trois propriétés et toutes les échelles de constantes, diminution systématique des coefficients de corrélation, ce qui implique une sensibilité variable aux effets de résonance dans les différentes séries.

* La contribution $(\partial \bar{\mu} / \partial R_{CX})^2$ à l'intensité mesurée peut être à l'origine du signe positif du coefficient B_1 et de l'intensité intégrée très élevée des halogénures d'acides.

Ces observations nous ont conduit à introduire un terme d'interaction des effets mésomères dans les corrélations. Un facteur d'interaction δ a été déterminé pour chaque substituant ; il est défini par le rapport :

$$A^{1/2} \nu_{16}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}) / A^{1/2} \nu_{16}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}) \text{ (Tableau XXIII)}$$

Tableau XXIII — Constantes d'interactions.

X	CN	CF ₃	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ *	C ₆ H ₅ **	OCH ₃	OC ₂ H ₅	Br	Cl	N(CH ₃) ₂
δ	1,29	1,12	1	0,82	0,79	0,81	0,92	0,70	0,77	0,91	0,85	0,69

* Pour la benzophénone

** Pour les composés C₆H₅COX en l'absence d'effet stérique. Cette valeur est obtenue à l'aide de la relation $\delta \text{C}_6\text{H}_5\text{COX} = \delta \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5 / \cos^2 \varphi$ où φ est l'angle de rotation des cycles benzéniques (59).

Deux cas sont à considérer selon que les composés X₁COX₂ sont traités en une série unique ou par séries séparées. Dans la première éventualité, la somme des effets mésomères $\sigma_R X_1 + \sigma_R X_2$ devient $\sigma_R X_1 \delta X_2 + \sigma_{RX_2} \delta X_1$ et la recherche de corrélation sera assujettie à une équation du type :

$$P = B_0 + B_1 (\sigma_I X_1 + \sigma_I X_2) + B_2 (\sigma_R X_1 \delta X_2 + \sigma_{RX_2} \delta X_1)$$

Dans le second cas, X₁ reste constant dans la série et le facteur d'interaction δX_1 est inclus dans le coefficient B₂ de l'expression :

$$P = B_0 + B_1 \sigma_I X_2 + B_2 \sigma_R X_2$$

mais le terme δX_2 modifie l'effet mésomère de X₁ qui n'est plus constant. Pour tenir compte de cette perturbation, un terme supplémentaire est introduit :

$$P = B_0 + B_1 \sigma_I X_2 + B_2 \sigma_R X_2 + B'_3 (\sigma_R X_1 \delta X_2)$$

ou
$$P = B_0 + B_1 \sigma_I X_2 + B_2 \sigma_{RX_2} + B_3 \delta X_2$$

Il faut pour comparer valablement leurs précisions, considérer les mêmes substituants dans les relations à deux ou trois paramètres. Les facteurs δ n'ont pu

être déterminés pour tous les substituants, il a donc fallu recalculer, le cas échéant, les relations à deux paramètres.

Les effets de résonance n'ont que peu d'influence sur les fréquences ν_{CO} , l'introduction d'un terme d'interaction ne saurait apporter une amélioration aux corrélations. Pour cette raison, le facteur δ n'a été appliqué qu'aux corrélations avec les pentes α (Tableau XXIV) et les intensités intégrées (Tableau XXV). L'introduction du facteur δ entraîne pour les deux ensembles CH_3COX et C_6H_5COX une meilleure précision des relations entre les pentes α et les constantes de substituant. Les coefficients de corrélation les plus élevés passent respectivement de 0,975 à 0,995 (Tests F de 48 à 148) et de 0,96 à 0,99 (Tests F de 33 à 65). En ce qui concerne la série $C_2H_5OCO X$, les coefficients de corrélation sont inchangés et surtout les tests F diminuent. Il est remarquable que dans ce cas B_1 est supérieur à B_2 alors que pour CH_3COX et C_6H_5COX B_2 est en moyenne deux fois plus grand que B_1 . Le substituant OC_2H_5 réduit considérablement l'effet mésomère du deuxième substituant, ce qui provoque une exaltation du rapport B_1/B_2 . Les valeurs de R progressent aussi pour les molécules $(CH_3)_2NCOX$ mais compte tenu du petit nombre de substituants, elles demeurent à un faible niveau.

Les variations sont différentes lorsque l'on considère les intensités intégrées. Pour la série CH_3COX , les coefficients de corrélation progressent mais non les tests F alors que ces deux grandeurs augmentent pour les dérivés C_6H_5COX et que B_1 devient parfois négatif. Il en est de même avec les composés $C_2H_5OCO X$ et $(CH_3)_2NCOX$. Les premiers possèdent toujours des coefficients B_1 négatifs. Comme avec les pentes, les valeurs B_1 et B_3 sont beaucoup plus élevées (relativement à B_2) que pour les autres séries.

Enfin, pour l'une et l'autre propriété, la qualité des corrélations ne s'améliore pas notablement lorsque les composés sont rassemblés en une série unique.

La prise en compte de l'interaction des effets de résonance, par l'intermédiaire de δ apporte une amélioration générale dans les relations propriétés - constantes de substituant. Les relations concernant $A^{1/2}(CH_3COX)$ constituent la seule exception que laissait prévoir un comportement voisin des $A^{1/2}HCOX$ (Tableau XIV)

Tableau XXIV - Relations incluant un terme d'interaction

$\propto \text{CH}_3\text{COX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,95	21	0,9	-0,74	-1,7		0,12	0,34	0,83	0,17	0,29		7
σ_I', σ_R'	0,95	25	0,95	-1,67	-2,1		0,3	0,84	0,18	0,43	0,33		8
σ_I, σ_R°	0,90	10	1,02	-1,5	-2,9		0,44	0,84	0,28	0,74	0,80		8
$(\sigma_I, \sigma_R^\circ)^*$	0,88	10	0,96	-1,6	-2,7		0,43	0,79	0,28	0,68	0,73		9
σ_I, σ_R^{BA}	0,94	18	0,92	-1,3	-2,1		0,35	0,84	0,22	0,57	0,42		8
σ_I, σ_R^+	0,975	48	0,83	-1,1	-1,2		0,22	0,84	0,15	0,37	0,14		8
$\mathcal{F}, \mathcal{R}, \delta$	0,977	21	-0,84	-0,79	-2,7	1,8	0,10	0,34	1,03	0,14	0,6	1,1	7
$\sigma_I', \sigma_R' \delta$	0,993	95	-1,3	-2,5	-3,1	2,45	0,13	0,84	0,50	0,26	0,26	0,52	8
$\sigma_I, \sigma_R^\circ \delta$	0,98	40	-3,9	-2,5	-6,7	5,1	0,2	0,84	1,1	0,4	0,9	1,1	8
$(\sigma_I, \sigma_R^\circ)^* \delta$	0,95	16	-3,3	-2,8	-5,8	5,0	0,31	0,79	1,7	0,7	1,3	1,7	9
$\sigma_I, \sigma_R^{BA} \delta$	0,985	44	-1,8	-1,9	-3,4	2,8	0,19	0,84	0,78	0,37	0,43	0,8	8
$\sigma_I, \sigma_R^+ \delta$	0,995	143	-0,66	-1,4	-1,5	1,5	0,11	0,84	0,36	0,2	0,11	0,37	8

$\propto \text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,967	36	0,99	-0,51	-0,93		0,10	0,34	0,06	0,12	0,16		8
σ_I', σ_R'	0,95	22	0,99	-1,28	-1,48		0,25	0,67	0,15	0,37	0,26		8
σ_I, σ_R°	0,89	10	1	-0,99	-2,0		0,36	0,67	0,22	0,65	0,61		8
$(\sigma_I, \sigma_R^\circ)^*$	0,86	10	0,93	-0,97	-1,9		0,35	0,60	0,19	0,53	0,53		10
σ_I, σ_R^{BA}	0,93	15	0,98	-1	-1,48		0,3	0,67	0,19	0,51	0,35		8
σ_I, σ_R^+	0,96	33	0,91	-0,93	-0,83		0,21	0,67	0,14	0,37	0,13		8
$\mathcal{F}, \mathcal{R}, \delta$	0,973	24	0,45	-0,63	-1,3	0,6	0,10	0,34	0,57	0,17	0,41	0,61	8
$\sigma_I', \sigma_R' \delta$	0,979	31	-0,55	-2,0	-2,16	1,7	0,18	0,67	0,65	0,41	0,33	0,71	8
$\sigma_I, \sigma_R^\circ \delta$	0,95	11	-1,7	-1,8	-3,9	2,9	0,28	0,67	1,38	0,7	1,1	1,46	8
$(\sigma_I, \sigma_R^\circ)^* \delta$	0,92	11	-1,8	-2,2	-3,8	3	0,29	0,60	0,14	0,8	1	1,5	10
$\sigma_I, \sigma_R^{BA} \delta$	0,966	19	-0,96	-1,8	-2,4	2,1	0,22	0,67	0,91	0,5	0,5	1	8
$\sigma_I, \sigma_R^+ \delta$	0,99	65	-0,5	-1,49	-1,14	1,5	0,12	0,67	0,44	0,28	0,12	0,47	8

Tableau XXIV - Relations incluant un terme d'interaction (suite...)

$\propto C_2H_5O\ COX$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,989	66	1,47	-1,3	0,42		0,09	0,44	0,06	0,12	0,19		6
σ'_I, σ'_R	0,994	86	1,37	-1,5	-0,98		0,07	0,48	0,07	0,15	0,15		5
σ_I, σ_R	0,993	74	1,4	-1,47	-0,92		0,08	0,48	0,07	0,34	0,74		5
$(\sigma_I, \sigma_R)^*$	0,987	55	1,45	-1,83	0,35		0,09	0,44	0,06	0,17	0,22		6
σ_I, σ_R^{BA}	0,996	126	1,37	-1,43	-0,85		0,06	0,48	0,05	0,23	0,57		5
σ_I, σ_R^+	0,995	117	1,38	-1,55	-0,34		0,06	0,48	0,06	0,17	0,24		5
$\mathcal{F}, \mathcal{R}, \delta$	0,988	29	1,58	-1,3	0,49	-0,11	0,1	0,44	0,93	0,26	0,61	0,98	6
$\sigma'_I, \sigma'_R, \delta$	0,999	149	1,41	-0,87	-5,3	-0,32	0,045	0,48	0,045	0,32	2,3	0,15	5
$\sigma_I, \sigma_R, \delta$	0,997	66	2	-1,6	0,57	-0,65	0,07	0,48	0,5	0,31	1,3	0,5	5
$(\sigma_I, \sigma_R)^* \delta$	0,987	25	1,3	-1,9	0,23	0,18	0,11	0,44	1	0,49	0,73	1,06	6
$\sigma_I, \sigma_R^{BA} \delta$	0,996	46	1,1	-1,5	-1,2	0,32	0,08	0,48	0,98	0,38	1,3	1	5
$\sigma_I, \sigma_R^+ \delta$	0,996	40	1,2	-1,6	0,4	0,15	0,09	0,48	0,92	0,44	0,52	0,94	5

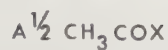
$\propto (CH_3)_2N\ COX$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	n
σ_I, σ_R^{BA}	0,87	3,2	2,5	-2,5	-0,75		0,43	0,62	0,23	0,92	1,2		5
σ_I, σ_R^+	0,88	3,3	2,5	-2,4	-0,37		0,43	0,62	0,28	1,1	0,3		5
$\sigma_I, \sigma_R^{BA} \delta$	0,96	4	7	-2,5	0,74	-4,9	0,34	0,62	3,1	0,86	1,1	3,3	5
$\sigma_I, \sigma_R^+ \delta$	0,96	3,5	6,7	-2,6	0,28	-4,5	0,37	0,62	3,2	0,94	0,56	3,4	5

$\propto X_1COX_2$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,81	17	1,06	-0,69	-0,62		0,22	0,37	0,11	0,14	0,18		21
σ'_I, σ'_R	0,81	16	1,26	-1,58	-0,94		0,5	0,81	0,19	0,44	0,19		20
σ_I, σ_R	0,85	22	1,0	-1,46	-1,77		0,45	0,80	0,21	0,43	0,35		20
$(\sigma_I, \sigma_R)^*$	0,80	16	1,0	-1,05	-0,72		0,23	0,37	0,11	0,21	0,21		21
σ_I, σ_R^{BA}	0,88	31	1,07	-1,64	-1,21		0,4	0,80	0,18	0,41	0,19		20
σ_I, σ_R^+	0,92	46	0,95	-1,50	-0,67		0,34	0,8	0,16	0,35	0,09		20
$\mathcal{F}, \mathcal{R}, \delta$	0,86	26	1	-0,7	-0,88		0,2	0,37	0,98	0,12	0,19		21
$\sigma'_I, \sigma'_R, \delta$	0,87	29	0,9	-1,62	-1,20		0,25	0,81	1	0,14	0,22		20
$\sigma_I, \sigma_R, \delta$	0,87	27	0,91	-1,5	-2,5		0,4	0,80	0,20	0,41	0,42		20
$(\sigma_I, \sigma_R)^* \delta$	0,85	30	1,05	-1,8	-2,1		0,4	0,37	0,18	0,33	0,37		21
$\sigma_I, \sigma_R^{BA} \delta$	0,90	37	0,96	-1,6	-1,7		0,37	0,8	0,18	0,38	0,24		20
$\sigma_I, \sigma_R^+ \delta$	0,93	58	0,82	-1,47	-0,9		0,3	0,8	0,15	0,31	0,10		20

Tableau XXV - Relations incluant un terme d'interaction

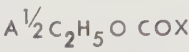


	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	n
$\mathcal{F}\mathcal{R}$	0,92	12	75	23	-58		6,7	14	5,7	8,7	13		7
$\sigma'_I \sigma'_R$	0,95	20	80	3,8	-53		7,3	20	5,4	11	8,6		7
$\sigma_I \sigma_R^\circ$	0,93	14	75	27	-91		8,5	20	7,2	17	17		7
$(\sigma_I \sigma_R^\circ)^*$	0,92	15	76	15	-86		8,4	18	7	15	16		8
$\sigma_I \sigma_R^{BA}$	0,92	12	77	24	-60		9	20	7,5	17	12		7
$\sigma_I \sigma_R^+$	0,93	13	74	30	-32		8,7	20	7,6	17	6,3		7
$\mathcal{F}\mathcal{R}\delta$	0,95	9,3	124	31	-24	-51	6,3	14	39	10	30	41	7
$\sigma'_I \sigma'_R \delta$	0,95	10	88	7,2	-50	-9	8,3	20	32	18	17	35	7
$\sigma_I \sigma_R^\circ \delta$	0,95	8,6	35	17,5	-121	42	9	20	49	21	41	50	7
$(\sigma_I \sigma_R^\circ)^* \delta$	0,93	8,5	43	5,2	-108	35	9	18	58	24	42	61	8
$\sigma_I \sigma_R^{BA} \delta$	0,93	6,1	85	26	-56	9	10	20	43	24	24	45	7
$\sigma_I \sigma_R^+ \delta$	0,95	9	101	39	-26	-29	8,7	20	30	19	8,9	31	7



	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,80	5,7	87	17	-33		7,2	11	4,6	8	11		9
$\sigma'_I \sigma'_R$	0,89	12	87,5	8,2	-37		7,5	14	4,3	10	7,8		9
$\sigma_I \sigma_R^\circ$	0,81	5,8	88	19	-54		9,4	14	5,8	16	16		9
$(\sigma_I \sigma_R^\circ)^*$	0,85	10	85	20	-56		8,3	14	4,5	11	12		11
$\sigma_I \sigma_R^{BA}$	0,85	7,8	87	18	-39		8,5	14	5,4	14	10		9
$\sigma_I \sigma_R^+$	0,87	9	86	21	-21		8	14	5,2	13	5		9
$\mathcal{F}\mathcal{R}\delta$	0,91	7,7	28	6,3	-74	63	5,7	11	27	7,8	20	29	9
$\sigma'_I \sigma'_R \delta$	0,94	12	49	-8,1	-54	42	6,2	14	21	12	11	22	9
$\sigma_I \sigma_R^\circ \delta$	0,94	13	3,3	-2,4	-117	90	6	14	27	12	23	29	9
$(\sigma_I \sigma_R^\circ)^* \delta$	0,95	23	6	-11	-110	86	5	14	21	11	17	23	11
$\sigma_I \sigma_R^{BA} \delta$	0,90	7,5	45	4,3	-60	46	7,5	14	27	15	15	29	9
$\sigma_I \sigma_R^+ \delta$	0,89	6,1	63	14	-26	24	8	14	25	15	7	26	9

Tableau XXV - Relations incluant un terme d'interaction (suite)



	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	n
$\mathcal{FR}$	0,92	8,8	106	30	-63		7,2	15	4,7	10	16		6
$\sigma_I'\sigma_R'$	0,62	0,6	113	7,2	74		7	6,4	6,6	15	148		5
$\sigma_I'\sigma_R^o$	0,53	0,4	112	7,2	13		7,3	6,1	6,4	32	70		5
$(\sigma_I'\sigma_R^o)^*$	0,93	10	107	33	-67		6,7	15	4,3	13	16		6
$\sigma_I'\sigma_R^{BA}$	0,64	0,7	119	-4	45		6,7	6,1	6,3	25	63		5
$\sigma_I'\sigma_R^+$	0,59	0,5	114	4	14		7	6,1	6,5	19	27		5
$\mathcal{FR}\delta$	0,979	16	13	8,5	-112	99	4,7	15	41	12	27	43	6
$\sigma_I'\sigma_R'\delta$	0,95	2,9	6,8	-41	-151	109	3,9	6,1	45	22	118	46	5
$\sigma_I'\sigma_R^o\delta$	0,94	2,7	26	-22	-61	90	4	6,1	37	22	50	38	5
$(\sigma_I'\sigma_R^o)^*\delta$	0,977	14	25	-3,8	-124	87	5	15	43	21	31	46	6
$\sigma_I'\sigma_R^{BA}\delta$	0,92	1,7	17	-27	-64	99	5	6,1	59	23	80	60	5
$\sigma_I'\sigma_R^+\delta$	0,93	2	21	-33	-25	95	4,5	6,1	48	23	27	50	5



	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	n
$\mathcal{FR}$	0,90	36	74	23	-49		8	17	4,4	5,3	6,5		20
$\sigma_I'\sigma_R'$	0,91	42	83	3,4	-43		11	26	5	10	4,8		20
$\sigma_I'\sigma_R^o$	0,86	23	78	16	-73		13	25	7,2	13	10		19
$(\sigma_I'\sigma_R^o)^*$	0,93	60	73	29	-58		6,6	23	3,3	6,2	6,1		21
$\sigma_I'\sigma_R^{BA}$	0,88	27	81	15	-47		13	25	6,7	14	6,5		19
$\sigma_I'\sigma_R^+$	0,89	30	76	21	-25		12	25	6,7	13	3,2		19
$\mathcal{FR}\delta$	0,89	33	73	22	-59			8,7	25	4,1	8,1		19
$\sigma_I'\sigma_R'\delta$	0,94	65	80	5,3	-59		8,7	25	4,1	8,1			19
$\sigma_I'\sigma_R^o\delta$	0,89	32	74	19	-99		12	25	6,4	12	12		19
$(\sigma_I'\sigma_R^o)^*\delta$	0,88	37	76	12	-92		11	23	5,6	9,7	11		21
$\sigma_I'\sigma_R^{BA}\delta$	0,90	33	75	21	-66		12	25	6,5	13	8,1		19
$\sigma_I'\sigma_R^+\delta$	0,92	45	71	23	-35		10	25	6	11	3,7		19

pour lesquels il n'y a pas d'interaction. L'introduction de δ est insuffisante lorsque l'ensemble X_1COX_2 est étudié. Les causes en sont probablement les suivantes :

a) Les facteurs δ , définis à partir des composés C_6H_5COX ne s'appliquent qu'approximativement aux autres séries. Nous supposons notamment que l'échelle des valeurs δ est indépendante du premier substituant.

b) L'hypothèse que l'interaction s'exerce sur l'ensemble des effets mesurés par σ_R n'est certainement qu'une approximation.

Lorsqu'une série est isolée, ces effets sont réduits alors que leur importance relative croît pour l'ensemble X_1COX_2 , ce qui explique l'absence d'amélioration dans ces corrélations.

Les constantes de substituant σ_R sont donc adaptées à la mesure des effets de résonance dans les molécules X_1COX_2 à condition de faire intervenir l'interaction de ces effets. La constante caractérisant la perturbation d'une fréquence par un substituant n'est pas liée aux effets électriques de substituant. L'absence d'une propriété fonction des effets inductifs limite les possibilités de comparaison et d'utilisation des échelles σ : on peut envisager que les échelles σ_I ne traduisent pas les effets inductifs dans ces molécules. Pour cette raison, il est nécessaire de compléter l'étude des propriétés spectroscopiques par l'examen de la basicité des composés X_1COX_2 .

■■■■■■■■■■

DEUXIEME PARTIE

CARACTERE DONNEUR D'ELECTRON

DES COMPOSES CARBONYLES

CHAPITRE I

COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE IODE - COMPOSES CARBONYLES

L'intérêt présenté par la comparaison des fréquences ν_{CO} et du pouvoir donneur d'électron des groupes carbonyles a été souligné par Bellamy (99). Il a remarqué que les possibilités offertes en ce domaine par l'utilisation d'un acide de Lewis de référence n'ont pas été totalement exploitées. Les résultats publiés semblent indiquer que les basicités relatives sont fonction de l'acide de référence. C'est pourquoi différents types de complexes, parmi lesquels les complexes par transfert de charge doivent être considérés.

L'iode a été retenu comme accepteur d'électron de référence pour les raisons suivantes :

- Les complexes qu'il forme avec les composés étudiés sont uniquement de stœchiométrie 1-1 (100) alors que des complexes d'ordre supérieur sont souvent observés avec les acides plus forts (101).

- Sa solubilité relativement élevée autorise l'emploi de solvants apolaires comme l'heptane.

- Enfin, l'iode présente une absorption caractéristique dans le visible (525 nm dans l'heptane), domaine où les conditions d'énergie des spectromètres sont plus favorables que dans l'ultra violet (zone d'absorption des composés interhalogénés). De plus, dans le visible, tous les donneurs carbonylés sont transparents.

A côté de ces nombreux avantages, l'iode présente l'inconvénient majeur de donner des complexes dont les constantes de formation sont relativement faibles, ce qui impose une grande attention dans le choix des conditions expérimentales et des méthodes de calcul des grandeurs thermodynamiques des équilibres.

I - DETERMINATION DES CONSTANTES ET ENTHALPIES DE FORMATION DES COMPLEXES

1° - Méthode de détermination des constantes de formation K_c .

Deux méthodes ont été utilisées : la première qui permet la détermination directe des constantes a été proposée par Rose et Drago (102), la seconde, mise au point au laboratoire, repose sur la comparaison de deux constantes. Elle est particulièrement adaptée à la différenciation du caractère donneur d'électron de deux composés de structure voisine.

a) - Détermination directe

L'équilibre $I_2 + D \rightleftharpoons C$ fait intervenir, en solution dans l'heptane, l'iode libre, le composé carbonylé D donneur d'électron et l'iode complexé C. Il faut déterminer la constante d'équilibre K_c :

$$K_c = \frac{[C]}{[I_2] [D]} \quad (1)$$

A une longueur d'onde donnée, l'absorbance A d'une solution d'iode libre et de complexe est donnée, pour un trajet optique de 1 cm par (le donneur est transparent) :

$$A = \epsilon_c [C] + \epsilon_{I_2} [I_2]$$

$$A = (\epsilon_c - \epsilon_{I_2}) [C] + \epsilon_{I_2} [I_2]^\circ$$

ϵ_c et ϵ_{I_2} : coefficients d'extinction molaire de l'iode libre et complexé.

$[I_2]^\circ$: concentration initiale en iode.

La constante d'équilibre K_c peut alors s'écrire :

$$K_c^{-1} = \frac{A - A_0}{\epsilon_c - \epsilon_{I_2}} - [D]^0 - [I_2]^0 + \frac{[D]^0 [I_2]^0 (\epsilon_c - \epsilon_{I_2})}{A - A_0} \quad (II)$$

$[D]^0$: concentration initiale en donneur

$$A_0 = \epsilon_{I_2} [I_2]^0$$

Les deux inconnues K_c^{-1} et $(\epsilon_c - \epsilon_{I_2})$ de l'équation (II) sont obtenues à partir des valeurs de $(A - A_0)$ mesurées pour différentes concentrations en donneur $[D]^0$, la concentration en iode $[I_2]^0$ restant constante. Pour chaque couple (i) de valeurs $[D]^0_i$ et $(A - A_0)_i$ on trace la courbe $K_c^{-1} = f(\epsilon_c - \epsilon_{I_2})$. Il a été montré (103) que sous certaines conditions, le premier terme $\frac{(A - A_0)_i}{\epsilon_c - \epsilon_{I_2}}$ de (II) est négligeable.

Aussi, les courbes obtenues sont des droites de pente $\frac{[I_2]^0 [D]^0_i}{(A - A_0)_i}$ et d'ordonnée à l'origine $-[I_2]^0 - [D]^0_i$

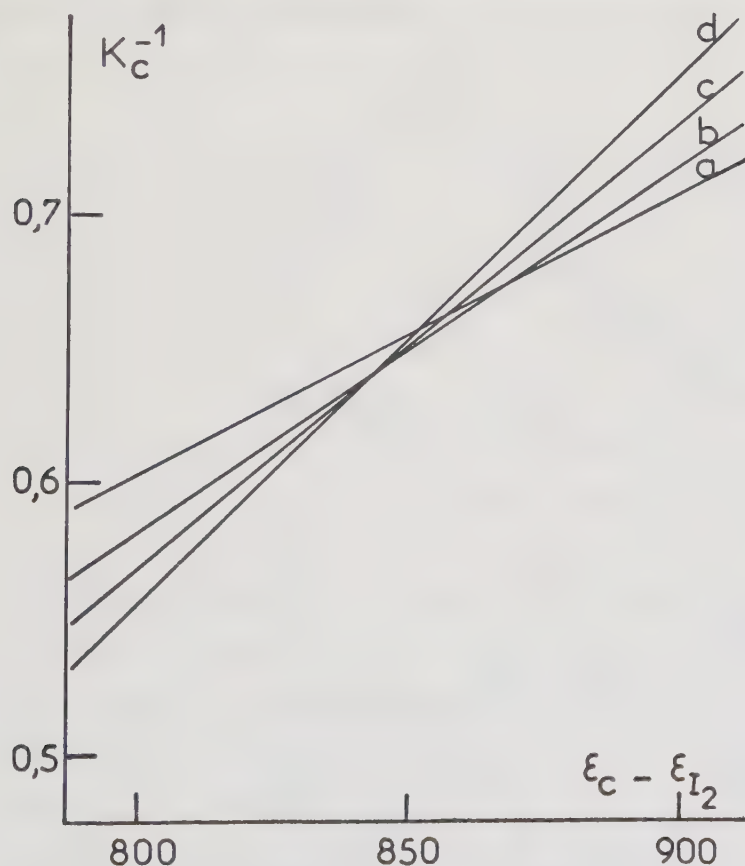


Fig. 15. — $K_c^{-1} = f(\epsilon_c - \epsilon_{I_2})$ — Système acétone - iode à 10°C.

$[I_2]^0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ mole/l. $[D]^0$ (moles/l.) a) 0,0673 ; b) 0,485 ; d) 0,689.

Les différentes droites devraient se couper en un point dont les coordonnées sont les valeurs K_c^{-1} et $\epsilon_c - \epsilon_{I_2}$ recherchées. En fait, si l'on a étudié des solutions à i concentrations en donneur, les erreurs expérimentales conduisent à $\frac{i(i-1)}{2}$ points d'intersection (fig.15). Conrow et coll. (104) ont montré que la dispersion des points obtenus est due principalement aux erreurs sur la détermination des pentes. En effet, pour des erreurs sur $A - A_0$, $[I_2]^\circ$ et $[D]^\circ$ fixées, l'écart entre les différentes valeurs K_c et $(\epsilon_c - \epsilon_{I_2})$ est d'autant plus faible que les différences de pente entre les droites et donc les différences d'absorption ($A - A_0$) sont plus grandes. Pour cette raison, il est indiqué d'étudier pour chaque concentration $[I_2]^\circ$ un nombre limité de concentrations $[D]^\circ$ et de multiplier le nombre des expériences pour différentes valeurs de $[I_2]^\circ$. Pour i concentrations $[I_2]^\circ$ étudiées, les grandeurs K_c et $(\epsilon_c - \epsilon_{I_2})$ retenues sont alors les moyennes des $\frac{ij(i-1)}{2}$ valeurs obtenues.

La détermination directe de $A - A_0$, en compensant dans le faisceau de référence l'absorption de la solution d'iode de concentration $[I_2]^\circ$ améliore la précision des résultats (fig.16).

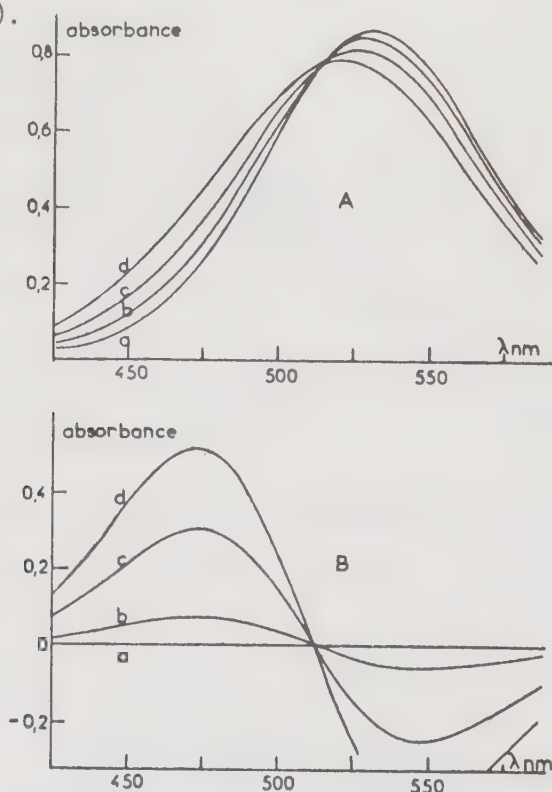


Fig. 16. — Comparaison des valeurs de $A - A_0$ pour le benzoate de méthyle à 25°C.

A : référence heptane. $[I_2]^\circ = 0,9 \cdot 10^{-3}$ mole/l. $[D]^\circ$ (moles/l) :
a) 0 ; b) 0,162 ; c) 0,359 ; d) 0,783

B : référence : solution d'iode concentration $[I_2]^\circ = 2,7 \cdot 10^{-3}$ mole/l.
 $[D]^\circ$ = a) 0 ; b) 0,066 ; c) 0,326 ; d) 0,653.

On peut en effet, par cette technique, utiliser des concentrations en iode plus grandes ; la concentration en complexe $[C]$ est donc augmentée ainsi que la valeur de $A - A_0$ donnée par $A - A_0 = [C] (\epsilon_c - \epsilon_{I_2})$. La variation de pente obtenue en passant d'une concentration $[D]^\circ_i$ à une concentration $[D]^\circ_{i+1}$ devient plus importante et la dispersion des points d'intersection est donc plus faible. Il faut souligner que dans le cas de constantes d'équilibre relativement fortes, il n'est pas nécessaire de compenser l'absorption de l'iode ; en revanche, il est impératif d'utiliser cette technique pour les constantes de faible valeur ($K_c \leq 1$).

Les mesures doivent évidemment être faites dans un domaine de longueur d'onde où les coefficients d'extinction molaire de l'iode libre et de l'iode complexé sont très différents. Il est de plus important de déterminer K_c à plusieurs longueurs d'onde : en effet, on constate souvent des variations de K_c en fonction de λ . Dans certains cas, elles ont été attribuées à l'existence de complexes d'ordre supérieur (105). Dans notre étude, la disparition du point isobestique pour les solutions les plus concentrées en donneur pose également le problème de l'existence de tels complexes.

Nous développerons en détail les calculs pour le cas particulier du système N, N-diméthylacétamide (DMA)-iode. Que les mesures soient effectuées au maximum de la bande de l'iode libre ou qu'elles le soient au maximum de la bande de l'iode complexé, Drago et coll. (106) ont obtenu pour ce complexe, en solution dans CCl_4 des valeurs K_c très voisines. Ces auteurs qui ont également observé une disparition du point isobestique l'ont attribuée à un effet de solvant sur la bande de l'iode complexé. Nous avons repris l'étude de ce système mais dans l'heptane. Dans ce milieu, les effets de solvant dûs aux variations de concentration du donneur doivent être plus marqués qu'en solution dans le CCl_4 . Dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 425 et 560 nm (zone d'absorption de l'iode libre et celle de l'iode complexé), on observe une variation régulière de K_c en fonction de λ (fig.17). En particulier K_c varie peu entre le maximum de la bande de l'iode libre (525 nm) et 560 nm. Dans ce domaine, la contribution de la bande de l'iode complexé reste faible. Ceci montre que seule la bande de l'iode complexé se déplace.

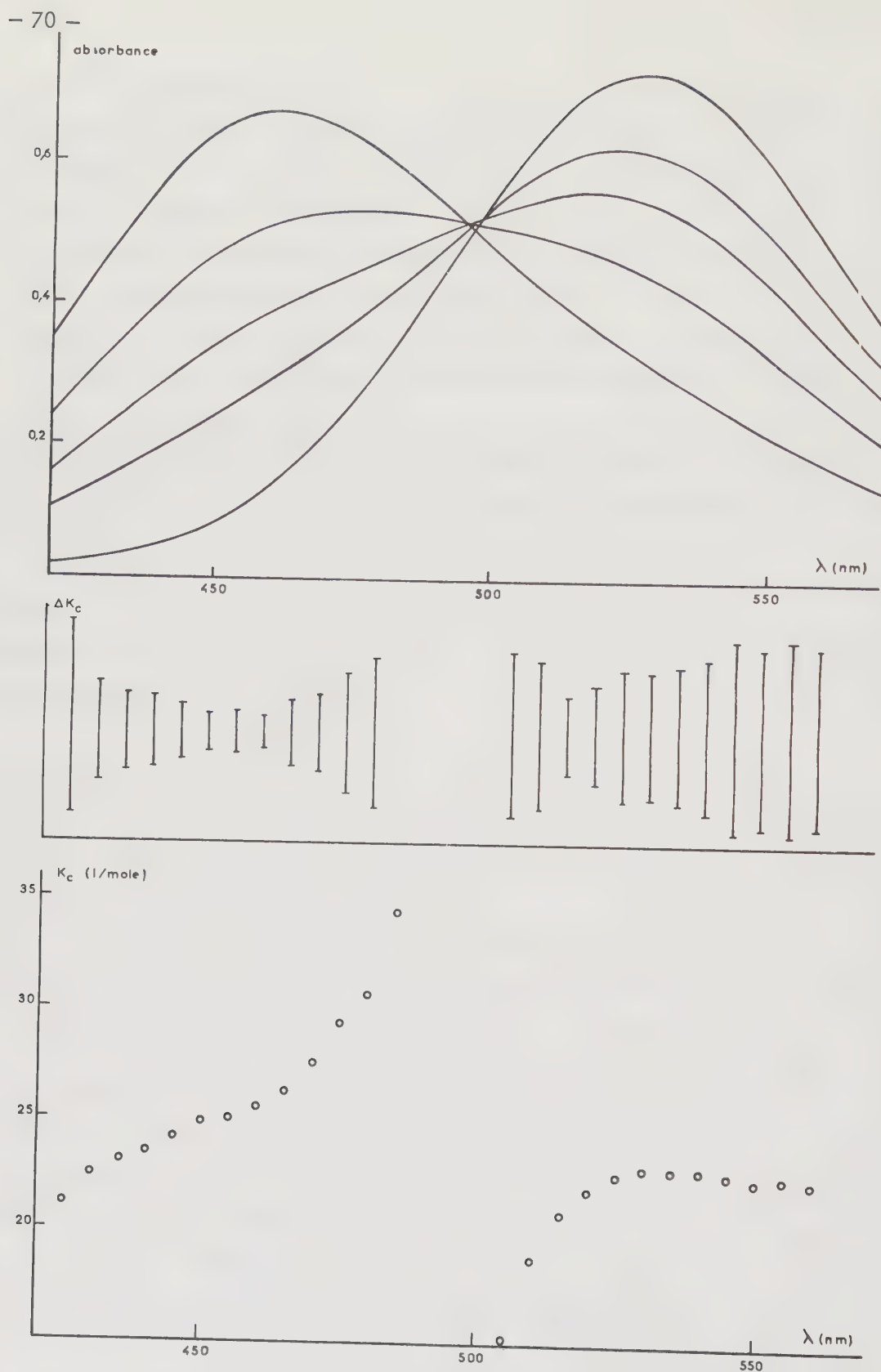


Fig. 17. — Variation des constantes calculées K_c et des erreurs ΔK_c en fonction de la longueur d'onde
 Système DMA — iode à 10°C .
 $[\text{I}_2]^\circ = 0,73 \cdot 10^{-3}$ mole/l ; $[\text{D}]^\circ$ (mole/l.) a) 0 ; b) 0,0098 ; c) 0,0392
 d) 0,0961.

Au voisinage du point isobestique, le rapport entre les variations d'absorbance dues aux déplacements des bandes et l'absorbance théorique devient très grand, ce qui entraîne des écarts importants sur les constantes calculées. Conformément aux hypothèses faites prévoyant un accroissement et une diminution des valeurs ($A - A_0$) de part et d'autre du point isobestique, les valeurs de K_c obtenues sont respectivement très inférieures ou très supérieures à celles calculées entre 525 et 560 nm.

Au maximum de la bande de l'iode complexé ($\lambda \approx 460$ nm) la courbe $K_c(\lambda)$ passe par un point d'inflexion ; dans cette zone $K_c(\lambda)$ varie lentement et la valeur est peu différente de celle calculée à 525 nm. En effet, à 460 nm, un faible déplacement de la bande de l'iode complexé provoque une variation de l'absorbance totale qui est négligeable. En revanche, vers les basses longueurs d'onde, les valeurs de K_c décroissent de plus en plus rapidement *.

Les différences observées entre les valeurs calculées à 460 et 525 nm sont dues à la contribution de la bande de l'iode complexé à l'absorbance mesurée à 525 nm. Le déplacement de cette bande entraîne une diminution de la constante calculée par rapport à la valeur réelle. Il faut remarquer de plus que l'appareil mesure directement $A - A_0$, c'est donc au maximum de cette valeur que l'erreur relative de mesure est minimale. Enfin, comme nous l'avons déjà signalé, plus $A - A_0$ est grand, meilleure est la précision sur les intersections des droites. Pour ces diverses raisons, les valeurs de K_c les plus précises sont obtenues en faisant les mesures au maximum de $A - A_0$.

La DMA constitue un exemple type des effets de solvant dans les associations iode-composés carbonylés. Dans les autres cas étudiés, on retrouve les effets dûs au changement du milieu lorsque la concentration en donneur augmente. Ces effets s'accroissent avec la polarité du donneur ; aussi sont-ils en général moins importants que dans la DMA. Par exemple, pour l'acétate de méthyle (constante diélectrique = 7,08), les variations $\frac{\Delta K/K}{\Delta \lambda}$ sont dix fois plus faibles que pour la DMA (constante diélectrique = 37,8).

* Un essai effectué pour ramener les courbes au point isobestique après décomposition des bandes, conduit à des valeurs de constantes uniformes sur tout le domaine de longueur d'onde mais avec une marge d'erreur très grande.

b) Méthode de comparaison des constantes K_c

Cette méthode, appliquée par Bellon et Abboud (107) aux complexes par liaison hydrogène a été adaptée (108) afin de la rendre applicable aux complexes de l'iode avec les composés carbonylés. On considère simultanément deux complexes C_1 et C_2 formés par l'iode et deux donneurs D_1 et D_2 . La différence d'absorption entre deux solutions contenant l'une de l'iode en concentration initiale $[I_2]^\circ$ et le donneur D_1 (concentration initiale $[D_1]^\circ$, l'autre de l'iode en même concentration initiale et le donneur D_2 (concentration initiale $[D_2]^\circ$) est donnée par : (pour un trajet optique de 1 cm)

$$A_2 - A_1 = (\epsilon_{c_2} - \epsilon_{I_2}) [C_2] - (\epsilon_{c_1} - \epsilon_{I_2}) [C_1] \quad (III)$$

Lorsque les coefficients d'extinction molaire ϵ_{c_1} et ϵ_{c_2} des complexes sont égaux, (III) se réduit à :

$$A_2 - A_1 = (\epsilon_c - \epsilon_{I_2}) ([C_2] - [C_1])$$

Si pour deux concentrations $[D_1]^\circ$ et $[D_2]^\circ$ la différence $A_2 - A_1$ est nulle, les concentrations en complexe C_2 et C_1 sont égales. Pour ces deux concentrations, le rapport des constantes K_1 et K_2 :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C_1]}{[C_2]} \frac{[D_2]^\circ - [C_2]}{[D_1]^\circ - [C_1]} \frac{[I_2]^\circ - [C_2]}{[I_2]^\circ - [C_1]}$$

se simplifie et devient si $[D_2]^\circ$ et $[D_1]^\circ$ sont très supérieures à $[I_2]^\circ$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[D_2]^\circ}{[D_1]^\circ}$$

Il suffit d'enregistrer le spectre différentiel pour des rapports $[D_2]^\circ / [D_1]^\circ$ variables, le rapport qui donne une différence nulle correspond au rapport des constantes cherchées. En fait, l'égalité des coefficients d'extinction molaire des complexes n'est réalisée que dans des cas particuliers. Généralement, le rapport $[D_2]^\circ / [D_1]^\circ$ obtenu varie avec la longueur d'onde. Cette variation est la conséquence de l'inégalité de ϵ_{c_1} et ϵ_{c_2} . Si $\epsilon_{c_2} - \epsilon_{c_1}$ n'est pas nul, la valeur $(K_1/K_2)_{ap.}$ calculée en faisant l'hypothèse $\epsilon_{c_2} - \epsilon_{c_1} = 0$ est reliée à la valeur (K_1/K_2) réelle par :

$$\left(\frac{K_1}{K_2}\right)_{\text{réel}} = \frac{1}{1-\alpha} \frac{[I_2]^\circ - [C_1] (1-\alpha)}{[I_2]^\circ - [C_1]} \left(\frac{K_1}{K_2}\right)_{\text{app.}} \quad (\text{IV})$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{\epsilon_{c2} - \epsilon_{c1}}{\epsilon_{c2} - \epsilon_{I_2}}$$

Nous avons montré que la courbe $\left([D_2]^\circ / [D]_1^\circ\right) A_2 - A_1 = 0 = f(\lambda)$ permet de définir, si elles existent, les longueurs d'onde pour lesquelles les valeurs ϵ_{c1} et ϵ_{c2} sont égales. Cette méthode a été appliquée pour comparer des constantes très proches : acétates d'éthyle et de méthyle, 1-et 2- acétylnaphtalènes et une série d'acétophénonnes substituées (109).

2° - Méthode de détermination des enthalpies de formation

a) Détermination directe

Si à une longueur d'onde $\epsilon_c - \epsilon_{I_2}$ est indépendant de la température, une valeur précise de l'enthalpie de formation sera obtenue en étudiant l'absorption d'une solution unique à température variable (106). Les erreurs éventuelles sur les concentrations et sur la valeur $(\epsilon_c - \epsilon_{I_2})$ n'ont pas de répercussions notables sur ΔH . Toutefois, une variation de $\epsilon_c - \epsilon_{I_2}$ en fonction de la température entraîne des erreurs importantes. Pour cette raison, nous avons mesuré au préalable la variation du coefficient ϵ_{I_2} avec la température. A 550 nm $d\epsilon_{I_2}/dt$ est égal à deux. Les spectres sont enregistrés à des températures comprises entre 0 et 25°C dans le domaine 550 - 560 nm. A ces longueurs d'onde, la contribution de la bande de l'iode complexé à l'absorbance totale est faible et les variations possibles de ϵ_c n'ont pas d'incidence sur les valeurs calculées de ΔH . Il a été vérifié que dans ces conditions les ΔH sont indépendants de la longueur d'onde.

L'absorbance de la solution à une longueur d'onde donnée est égale à : $A = (\epsilon_c - \epsilon_{I_2}) [C] + \epsilon_{I_2} [I_2]^\circ$, il faut donc, lorsque la température évolue, faire des corrections dues au terme ϵ_{I_2} et $[I_2]^\circ$. Celle apportée à l'absorbance pour tenir compte de la variation de ϵ_{I_2} sera égale à :

$$\Delta A = \Delta \epsilon_{I_2} ([I_2]^\circ - [C])$$

Si une solution d'iode de concentration $[I_2]^0$ est placée en référence, la correction $\Delta A'$ n'est plus que : $\Delta A' = -\Delta \epsilon_{I_2} [C]$. Les solutions étant très diluées $[C]$ est faible, le terme $\Delta A'$ devient négligeable.

Les valeurs de K_c aux différentes températures sont calculées à partir de $(A - A_0)$ et de $\epsilon_c - \epsilon_{I_2}$ préalablement déterminé. En portant $-\log K_c$ en fonction de $1/T$ on obtient une droite dont la pente conduit à la valeur de ΔH et l'ordonnée à l'origine à celle de ΔS .

b) Comparaison des enthalpies de formation

Une méthode analogue à la comparaison des constantes d'équilibre a été développée (110) pour comparer deux enthalpies de formation ΔH_1 et ΔH_2 . La relation $-\log K = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$ conduit immédiatement à :

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT} - \frac{\Delta S_2 - \Delta S_1}{R}$$

Il suffit de déterminer le rapport K_1/K_2 à différentes températures en utilisant la méthode décrite précédemment. La différence $\Delta H_2 - \Delta H_1$ est obtenue à partir de la pente de la droite $\log K_1/K_2 = f(\frac{1}{T})$.

II - RESULTATS

Toutes les valeurs sont données avec un intervalle de confiance à 95 chances sur 100. Il est calculé, pour les constantes d'équilibre, à l'aide de la formule :

$$\Delta K_c = \frac{t}{\sqrt{\frac{ii(i-1)}{2}}} \sqrt{\frac{(K_c - \bar{K}_c)^2}{\frac{ii(i-1)}{2} - 1}}$$

où t est la valeur du test de Student pour les $\left[\frac{ii(i-1)}{2} - 1 \right]$ degrés de liberté. Les constantes K_c ont été déterminées à 25°C (Tableau XXVI) et dans certains cas à 10°C (Tableau XXVII). Les enthalpies de formation, pentes des droites $-\log K_c = f(1/T)$ sont calculées par la méthode des moindres carrés ; l'écart sur la pente est multiplié par la valeur de t correspondant à un intervalle de confiance de 95 %. Dans tous les

Tableau XXVI — Grandeurs thermodynamiques de la complexation avec l'iode.

Composés	K_c (l. mole ⁻¹) ₂₉₈		$\Delta G_{298}^{\circ c}$ (kcal. mole ⁻¹)		$-\Delta H^{\circ c}$ (kcal. mole ⁻¹)		$-\Delta S^{\circ c}$ (u.e.)	
CH ₃ -CO-CH ₃	1,12	$\pm 0,06$	-0,07	$\pm 0,03$	3,85	$\pm 0,15$	12,4	$\pm 0,8$
CH ₃ CO C ₂ H ₅	1,03	$\pm 0,09$	-0,2	$\pm 0,15$	3,55	$\pm 0,15$	11,4	$\pm 0,5$
CH ₃ CO CH(CH ₃) ₂	1,08	$\pm 0,04$	-0,05	$\pm 0,02$	3,65	$\pm 0,1$	11,9	$\pm 0,9$
CH ₃ CO C(CH ₃) ₃	1,14	$\pm 0,08$	-0,08	$\pm 0,03$	3,6	$\pm 0,1$	11,8	$\pm 0,7$
CH ₃ CO C ₆ H ₅	1,15	$\pm 0,05$	-0,08	$\pm 0,02$	3,4	$\pm 0,12$	11	$\pm 0,1$
CH ₃ CO OCH ₃	0,76	$\pm 0,03$	0,16	$\pm 0,02$	3,1	$\pm 0,07$	11	$\pm 0,5$
CH ₃ CO OC ₂ H ₅	0,94	$\pm 0,03$	0,04	$\pm 0,02$	3,2	$\pm 0,08$	10,5	$\pm 0,5$
CH ₃ CO SC ₂ H ₅	0,86	$\pm 0,14$	0,09	$\pm 0,09$	3,85	$\pm 0,15$	16	$\pm 1,5$
CH ₃ CON(CH ₃) ₂	15	$\pm 0,4$	-1,6	$\pm 0,1$	5,35	$\pm 0,1$	12,4	$\pm 0,6$
CH ₃ CON(C ₂ H ₅) ₂	18,8	$\pm 0,5$	-1,75	$\pm 0,08$	5,45	$\pm 0,15$	12,3	± 1
CH ₃ CO Cl	0,12	$\pm 0,07$	1,25	$\pm 0,35$	1,1	$\pm 0,3$	7,8	$\pm 0,9$
CH ₃ CO Br	0,13	$\pm 0,06$	1,2	$\pm 0,3$	0,9	$\pm 0,2$	7	± 1
CH ₃ CO 	0,65	$\pm 0,1$	0,26	$\pm 0,14$	3,6	$\pm 0,2$	13	$\pm 1,2$
*CH ₃ CO 	0,85	$\pm 0,12$	0,09	$\pm 0,08$	3,8	$\pm 0,2$	13	$\pm 1,3$
H CO OC ₂ H ₅	0,49	$\pm 0,06$	0,42	$\pm 0,09$	2,15	$\pm 0,2$	8,6	± 1
H CON(CH ₃) ₂	6,45	$\pm 0,6$	-1,1	$\pm 0,05$	5,2	$\pm 0,25$	15	$\pm 1,3$
C ₆ H ₅ CO H	0,53	$\pm 0,04$	0,38	$\pm 0,04$	3,0	$\pm 0,1$	11,3	$\pm 0,9$
C ₆ H ₅ CO C ₂ H ₅	0,79	$\pm 0,05$	0,14	$\pm 0,04$	2,9	$\pm 0,1$	10	$\pm 0,5$
C ₆ H ₅ CO CH(CH ₃) ₂	0,73	$\pm 0,04$	0,19	$\pm 0,03$	2,8	$\pm 0,1$	10	$\pm 0,6$
C ₆ H ₅ CO OCH ₃	0,61	$\pm 0,02$	0,29	$\pm 0,02$	2,5	$\pm 0,05$	9,6	$\pm 0,8$
C ₆ H ₅ CO OC ₂ H ₅	0,71	$\pm 0,03$	0,20	$\pm 0,03$	2,6	$\pm 0,15$	9,2	$\pm 1,2$
C ₆ H ₅ CO C ₆ H ₅	0,86	$\pm 0,11$	0,08	$\pm 0,02$	2,8	$\pm 0,1$	10	$\pm 1,1$
C ₆ H ₅ CON(CH ₃) ₂	8,1	$\pm 0,7$	1,25	$\pm 0,05$	5,05	$\pm 0,15$	11,9	$\pm 1,2$
C ₆ H ₅ CO Cl	0,1	$\pm 0,05$	1,4	$\pm 0,5$	1,3	$\pm 0,2$	9,1	$\pm 0,8$
C ₆ H ₅ CO Br	$\approx 0,1$		$\approx 1,4$		0,9	$\pm 0,2$	7,3	± 2
C ₆ H ₅ CO CF ₃	$\approx 0,1$		$\approx 1,4$		1,1	$\pm 0,2$	8,7	$\pm 1,6$
C ₂ H ₅ O CO OC ₂ H ₅	0,62	$\pm 0,05$	0,3	$\pm 0,04$	2,75	$\pm 0,2$	10	$\pm 1,2$
C ₂ H ₅ O CO CCl ₃	0,24	$\pm 0,09$	0,8	$\pm 0,25$	1,45	$\pm 0,1$	8,4	$\pm 0,3$
C ₂ H ₅ O CO CF ₃	$\approx 0,1$		$\approx 1,4$		1	$\pm 0,2$	8	$\pm 0,5$
CH ₃ O CO OCH ₃	0,56	$\pm 0,03$	0,35	$\pm 0,03$	2,4	$\pm 0,15$	9	$\pm 0,7$
(CH ₃) ₂ N CON(CH ₃) ₂	14,3	$\pm 0,9$	-1,55	$\pm 0,08$	5,4	$\pm 0,2$	12,5	$\pm 1,1$
(C ₂ H ₅) ₂ N CON(C ₂ H ₅) ₂	11	± 1	-1,43	$\pm 0,07$	4,7	$\pm 0,2$	12	$\pm 1,2$

* Valeur déterminée par comparaison directe avec l'1-acétylnaphtalène.

Tableau XXVII - K_c à 10°C

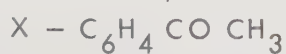


X	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂
K_c (l.mole ⁻¹)	1,53	1,41	1,50	1,44	1,05	1,34	25,2	33,2



X	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂
K_c l.mole ⁻¹	1,40	0,90	0,96	0,75	0,88	13

Tableau XXVIII - $K_x/K_{\text{acétophénone}}$ et K_c des acétophénones substituées



Substituants	K_x/K_0	K_c (l.mole ⁻¹)
m CF ₃	0,50 ± 0,02	0,58
p CF ₃	0,57 ± 0,015	0,66
m Cl	0,64 ± 0,02	0,74
m Br	0,66 ± 0,02	0,76
p Cl	0,75 ± 0,02	0,82
p F	0,81 ± 0,015	0,93
H	1	1,15
m CH ₃	1,12 ± 0,02	1,29
m OCH ₃	1,19 ± 0,03	1,37
p CH ₃	1,25 ± 0,03	1,44
p OCH ₃	1,69 ± 0,08	1,94

cas, les ΔH calculés en étudiant une solution unique sont compris dans le domaine d'erreur des valeurs calculées à partir des constantes d'équilibre à 25 et 10°C.

La comparaison directe des constantes a permis de tester les valeurs déterminées indépendamment. Pour les acétates de méthyle et d'éthyle, la comparaison directe fournit un rapport $K_1/K_2 = 1,16 \pm 0,04$ au lieu de $1,24 \pm 0,10$. La reproductibilité est donc considérablement améliorée mais le rapport reste proche de la valeur attendue. La différence des enthalpies de formation des complexes de ces deux composés est de $0,08 \pm 0,15 \text{ kcal.mole}^{-1}$ alors que la comparaison directe donne $0,20 \pm 0,04$. Nous rappelons (Tableau XXVII) les valeurs des rapports (référence acétophénone) des constantes des acétophénones substituées. Nous avons ajouté, pour comparaison, des valeurs relevées dans la littérature (Tableau XXIX) :

Tableau XXIX – Valeurs K_c précédemment déterminées

Réf.	composés	t °C Solvant	Résultats $K_c : 1.\text{mole}^{-1} \Delta S. \text{ u.e.}$ $\Delta G, \Delta H : \text{k cal.mole}^{-1}$
111	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$	30 CS_2	$K_c = 0,6 \pm 0,05$
112	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	33 CCl_4	$K_c = 0,83 \pm 0,04$
113	"	25 C_6H_{12}	$K_c = 0,4$
114	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	25 CCl_4	$K_c = 3,8 \pm 0,1 \quad \Delta H = -4,0 \pm 0,2$
113	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	25 C_6H_{12}	$K_c < 0,2$
115	"	25 CCl_4	$K_c = 0,76 \pm 0,05 \quad \Delta H = -2 \pm 0,5$
116	$\text{CH}_3\text{COCH}_3^*$	25 CCl_4	$K_c = 0,85 \pm 0,1$
117	$\text{CH}_3\text{COCH}_3^{**}$	20 Fréon	$K_c = 1,7 \quad \Delta H = -5,8 \quad \Delta G = -1,6 \quad \Delta S = -14$
118	CH_3COCH_3	30 CS_2	$K_c = 0,29$
113	CH_3COCH_3	25 C_6H_{12}	$K_c = 0,8$
113	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	25 C_6H_{12}	$K_c = 0,7$
113	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	25 C_6H_{12}	$K_c = 1,6$
116	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	25 CCl_4	$K_c = 0,52 \pm 0,03 \quad \Delta H = -2,5 \pm 0,1$
118	"	30 CS_2	$K_c \sim 0,35$
106	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	25 CCl_4	$K_c = 6,9 \pm 0,2 \quad \Delta H = -4,0 \pm 0,1$
106	$(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2$	25 CCl_4	$K_c = 6,5 \pm 0,2 \quad \Delta H = -4,3 \pm 0,1$

* Cette valeur est approximative les solutions évoluant rapidement

** La présence de complexe 1-2 a été relevée.

Les solvants ont un effet marqué aussi bien sur les valeurs des constantes que des enthalpies de formation des complexes. L'utilisation de l'heptane qui donne les valeurs les plus élevées facilite leurs déterminations. Nous n'avons pas observé, lors de l'étude des complexes avec l'acétone, d'évolutions des solutions alors qu'elles se produisent dans le CCl_4 ou le Fréon 112. Le solvant joue certainement un rôle déterminant dans cette instabilité que nous avons pu observer au cours d'une étude des complexes de l'iode avec les cyclanones (121).

III - SITE DE FIXATION DE L'IODE

L'étude infrarouge du vibreur CO des composés X_1COX_2 prouve que la fixation de l'iode se fait au niveau de l'oxygène du carbonyle (111, 112, 116, 105). La probabilité d'existence d'éventuels complexes π sur le noyau aromatique est négligeable dans les molécules $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$: en effet si la valeur de K_c pour l'équilibre benzène-iode dans le cyclohexane est de $0,21 \text{ l.mole}^{-1}$ à 25°C (119), elle doit diminuer dans notre cas du fait de la présence de groupes COX attracteurs d'électron. A partir de l'équation de Hammett $\log K/K_0 = \rho_I\sigma_I + \rho_R\sigma_R$ appliquée par Charton (120) aux équilibres benzènes substitués-iode, on estime des valeurs de K_c égales à 0,08 pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOR}$ et 0,09 pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$. De plus, nous avons montré que la disparition apparente du point isobestique était due à des effets non spécifiques plutôt qu'à la formation de complexe d'ordre supérieur aux associations du type 1-1. Ces conclusions sont en accord avec celles de Foster pour l'équilibre iode-acétophénone (112) et celles de Drago pour l'équilibre N, N-diméthylbenzamide-iode (114).

■■■■■■■■■■

CHAPITRE II

ECHELLES DE BASICITE DES COMPOSES CARBONYLES

Nous caractériserons la basicité des composés carbonylés par l'enthalpie de formation ($-\Delta H_{I_2}$) de leurs complexes avec l'iode. L'échelle ainsi obtenue est du même type que celle de Gutman (122) qui a caractérisé la basicité de nombreux solvants—parmi lesquels se classent les composés carbonylés—par un "nombre donneur" $D.N. SbCl_5 = -\Delta H_f SbCl_5$. $\Delta H_f SbCl_5$ est l'enthalpie de formation des complexes de $SbCl_5$ avec ces solvants.

Les valeurs relatives des basicités sont susceptibles de varier avec l'acide de Lewis de référence ; ainsi le CH_3COSCH_3 est plus basique que l'acétone ou moins basique selon que l'on considère les complexes avec l'iode ou le phénol (116). Ces différences nous amènent à comparer l'échelle des pouvoirs donneurs d'électron établie par rapport à l'iode à celles obtenues à partir de l'étude d'autres associations. Cette comparaison est faite dans un double but :

- compléter les pentes α et les intensités intégrées par d'autres propriétés possédant des sensibilités différentes aux effets inductif et mésomère,

- mettre éventuellement en évidence les effets qui sont à l'origine de ces différences entre les échelles de basicité.

I - COMPARAISON DES ECHELLES DE BASICITE

1° - Chaleurs de protonation

Arnett et coll. (123) signalent qu'il est difficile de trouver dans la littérature chimique des valeurs sûres de pK_a . Ils ont par exemple relevé des valeurs comprises entre $-3,65$ et $-7,99$ pour l'acétophénone, $-4,40$ et $-7,90$ pour le benzaldéhyde, $-3,90$ et $-8,42$ pour la benzophénone. Pour remédier à cette dispersion, ils proposent de mesurer la force des bases carbonylées par la différence de leurs chaleurs de dilution dans le CCl_4 et le FSO_3H . Si la base est totalement protonée dans ce milieu, cette différence est égale à la chaleur de protonation ΔH_p . La comparaison des valeurs ΔH_p et ΔH_{I_2} pour les sept composés communs aux deux échelles ne fait pas apparaître, compte tenu des incertitudes expérimentales, de divergences importantes (fig. 18).

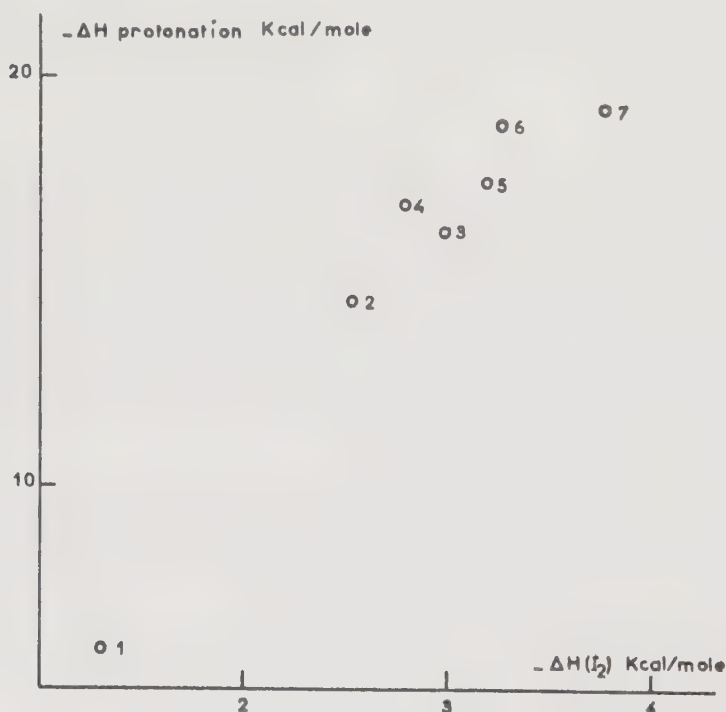


Fig. 18. — Comparaison des ΔH_{I_2} et des chaleurs de protonation.

1 — C_6H_5COCl ; 2 — $C_6H_5COOC_2H_5$; 3 — C_6H_5COH ; 4 — $CH_3COOC_2H_5$;
 5 — $(C_2H_5)_2CO$; 6 — $C_6H_5COCH_3$; 7 — CH_3COCH_3 .

2° - Enthalpies de formation des complexes avec SbCl_5 (ΔH_{SbCl_5})

Les enthalpies de formation des complexes de SbCl_5 ont été déterminées par Olafsson (124) pour une trentaine de composés carbonylés. Bien que les groupes alkyles soient les plus nombreux, toutes les classes de substituants sont représentées à l'exception des groupes aromatiques. Sur la figure 19, les valeurs $\Delta H_{\text{SbCl}_5}^*$ sont portées en fonction des ΔH_{I_2} correspondants.

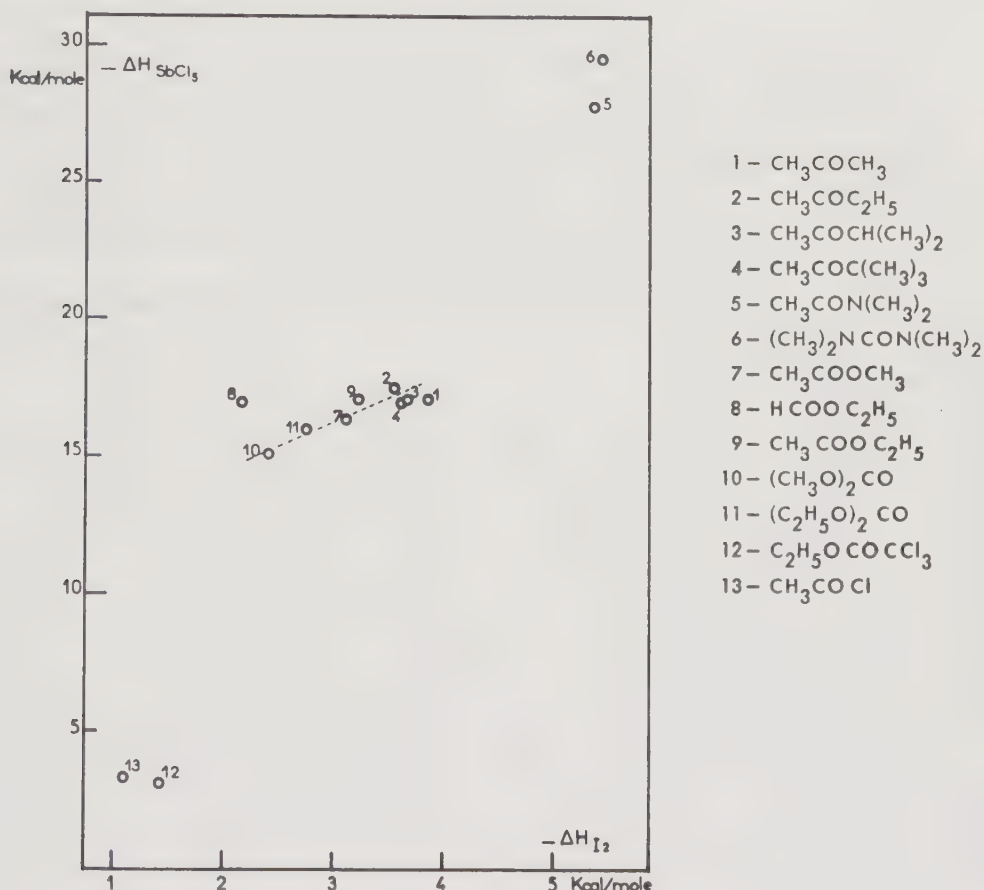


Fig. 19.— Comparaison des ΔH_{I_2} et des ΔH_{SbCl_5} .

* La valeur ΔH_{SbCl_5} pour CH_3COCl n'ayant pas été déterminée, nous considérons qu'elle est égale à celle de $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$. Cette valeur semble d'ailleurs anormalement faible. Le parallèle effectué entre $(\text{CH}_3)_2\text{NCOCl}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3$ d'une part $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$ d'autre part laisse prévoir une valeur $\Delta H_{\text{SbCl}_5}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl})$ égale à environ $-7 \text{ Kcal. mole}^{-1}$.

Pour les cétones, esters et carbonates, les variations de ΔH_{SbCl_5} sont voisines de celles de ΔH_{I_2} . Au contraire, si l'on considère la totalité des composés, ΔH_{SbCl_5} semble beaucoup plus sensible à l'influence des substituants du groupe carbonyle.

3° - Enthalpie de formation des complexes par liaison hydrogène (ΔH_{XH})

L'abaissement de la fréquence ν_{X-H} d'un donneur de proton associé est relié aux valeurs $\Delta H_{(XH)}$ correspondantes (125, 126, 127). Deux types d'échelles de basicité peuvent être établies à partir des associations par liaison hydrogène : la première repose sur la mesure directe des ΔH_{XH} , la seconde sur la mesure des déplacements de fréquence $\Delta \nu_{XH}$. La comparaison entre les ΔH_{I_2} et les ΔH_{OH} de l'association avec le phénol est représentée sur la figure 20.

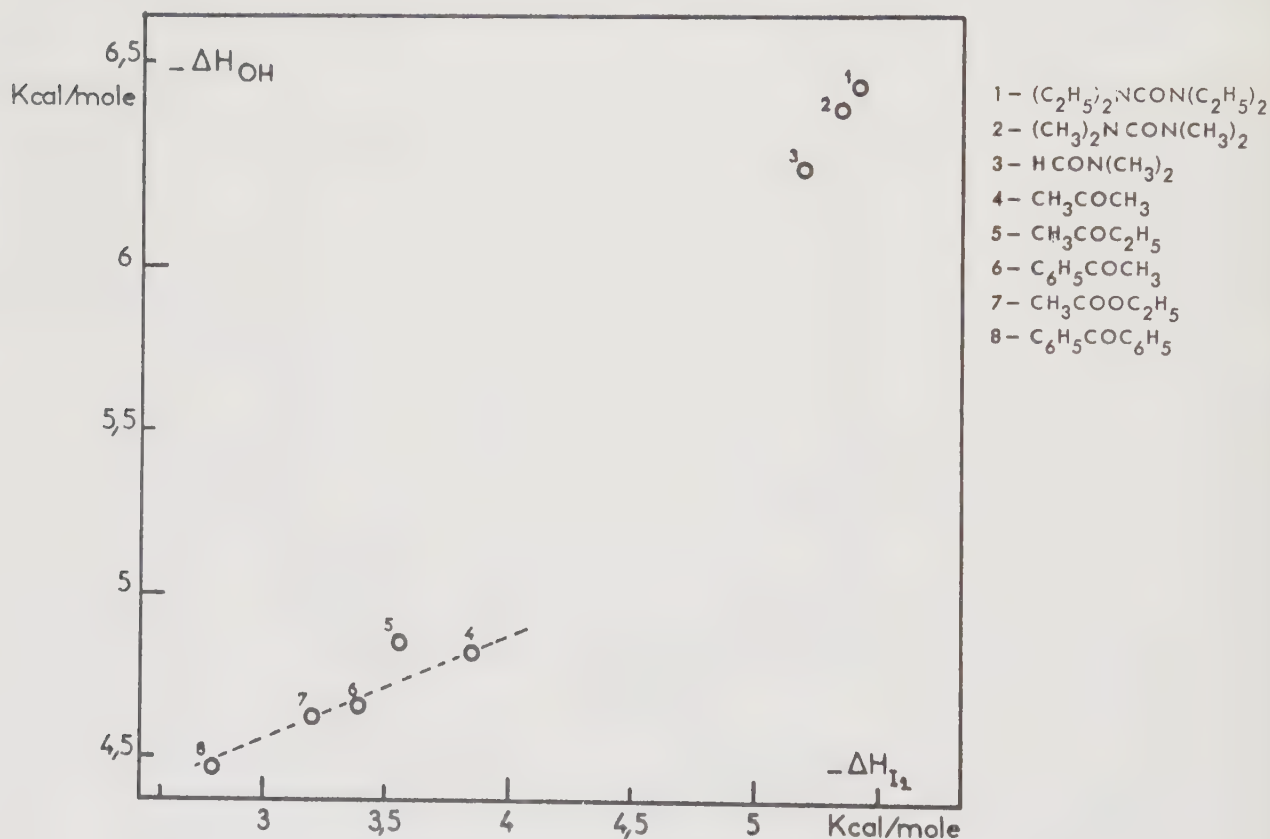


Fig. 20. — Comparaison des ΔH_{I_2} et des ΔH_{OH} .

La détermination des valeurs ΔH_{OH} a été effectuée par Lambert et col. (128). Dans les deux cas, l'ordre amides > cétones > esters > chlorures d'acide des pouvoirs donneurs d'électron est le même. Cet ordre est également celui observé par Gramstad (127). La différence essentielle se situe dans les valeurs relatives : comme pour $SbCl_5$, les variations ΔH_{OH} des cétones et esters sont beaucoup plus faibles que les variations correspondantes des ΔH_{I_2} . Entre les amides et le groupe cétones-esters, les différences sont les mêmes pour les ΔH_{OH} et les ΔH_{I_2} .

L'étude des abaissments de fréquence $\Delta \nu_{XH}$ dûs à la formation de liaison hydrogène a été faite avec des donneurs de proton variés : phénols différemment substitués (125-129), alcools (128-130), phénylacétylène (131, 132), acide chlorhydrique (131), pyrrole (133). Les figures 21a et 21b illustrent les relations entre ΔH_{I_2} et les $\bar{\nu}_{NH}$ associés du pyrrole et $\bar{\nu}_{CH}$ associés du phénylacétylène.

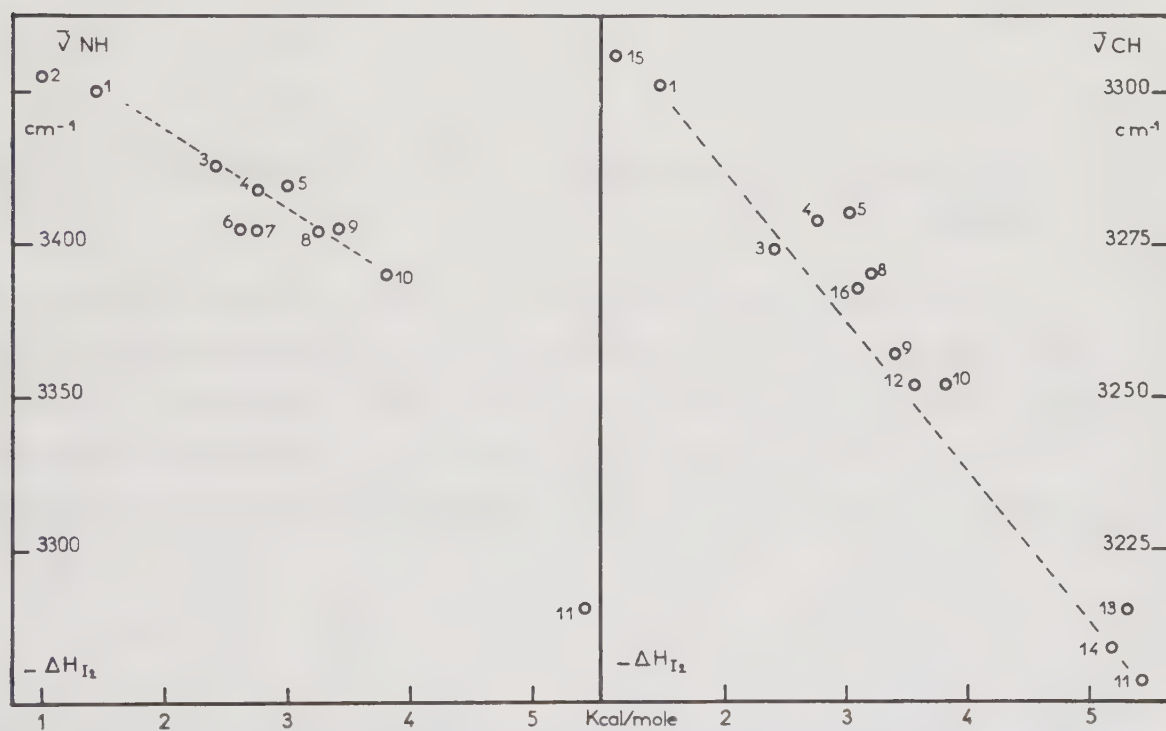


Fig. 21. — Comparaison des ΔH_{I_2} et des $\bar{\nu}_{NH}$ associés du pyrrole, des ΔH_{I_2} et des $\bar{\nu}_{CH}$ associés du phénylacétylène

- 1 : $C_2H_5OCOC_2H_5$; 2 : $C_2H_5OCOCF_3$; 3 : $(CH_3O)_2CO$; 4 : $(C_2H_5O)_2CO$;
 5 : C_6H_5COH ; 6 : $C_6H_5COOC_2H_5$; 7 : $C_6H_5COC_6H_5$; 8 : $CH_3COOC_2H_5$;
 9 : $CH_3COC_6H_5$; 10 : CH_3COCH_3 ; 11 : $CH_3CON(C_2H_5)_2$; 12 : $CH_3COC_2H_5$;
 13 : $CH_3CON(CH_3)_2$; 14 : $HCON(CH_3)_2$; 15 : CH_3COCl ; 16 : CH_3COOCH_3 .

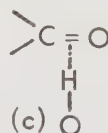
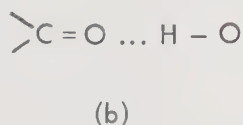
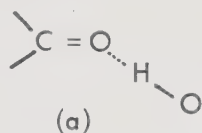
Ici encore, les variations $\Delta\nu_{\text{NH}}$ entre les cétones et esters apparaissent comme trop faibles. En particulier les esters aromatiques entraînent le même abaissement ν_{NH} que l'acétophénone. Avec le phénylacétylène les déviations sont assez importantes sans qu'il soit possible de dégager de règle générale.

4° - Conclusion

A la différence de l'échelle fondée sur les valeurs ΔH_{I_2} , toutes les autres échelles (à l'exception de la protonation) attribuent aux cétones, esters et carbonates, aliphatiques ou aromatiques, des basicités très voisines. Tous ces composés possèdent un caractère donneur d'électron proche de l'acétone, parfois des inversions se produisent même entre les esters et les cétones. Par rapport à ce groupe, les valeurs relatives pour les autres composés : amides et dérivés halogénés sont comparables.

II - ASSOCIATION PAR LIAISON HYDROGENE : STRUCTURE ET FREQUENCE DE LA BANDE OH ASSOCIEE

Même lorsque les concentrations en donneur de proton imposent la seule présence de complexes 1-1, les bandes ν_{XH} associées ne sont pas simples. Elles résultent, en fait, du recouvrement de deux bandes ayant des intensités variables selon l'accepteur de proton. Fritzche (129) a attribué cette dualité à deux complexes isomères (a) et (b) ou (a) et (c). Il paraît possible de relier les différences observées



entre les échelles de basicité basées sur les ΔH_{OH} ou $\Delta\nu_{\text{XH}}$ et les ΔH_{I_2} à l'existence de ces deux isomères. En effet, les valeurs ΔH_{OH} déterminées par voie calorimétrique correspondent à une valeur pondérée des ΔH de formation des deux complexes. D'un composé à un autre, le pourcentage de chaque isomère peut changer. La variation apparente du ΔH_{OH} sera la somme de deux contributions ; l'une due aux différences intrinsèques de basicité, l'autre à cette différence dans le pourcen-

tage des deux complexes. De même, les $\Delta\nu_{\text{XH}}$ sont des valeurs apparentes fonction de l'intensité relative et du recouvrement des deux bandes associées des complexes.

Aucune observation ne permet de penser que les complexes avec l'iode présentent une telle isomérisie ; il est donc nécessaire de distinguer les deux isomères et de comparer séparément leurs enthalpies de formation aux ΔH_{I_2} .

Il n'existe pas, à notre connaissance, de donneur de proton présentant avec tous les composés carbonylés, une bande associée simple et, en conséquence, une seule forme. Dans ces conditions, nous avons étudié différents donneurs dont les bandes ν_{OH} associées possèdent des structures variables. Ce sont le phénol, le 2,6-diméthylphénol (DMP), le méthanol et pour quelques composés faiblement donneurs d'électron le $\text{pNO}_2\text{mCF}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ (NTP) (Tableau XXX). Ce phénol qui est un fort donneur de proton conduit à des déplacements de fréquence OH importants même avec les halogénures d'acides ($\Delta\nu=70\text{ cm}^{-1}$). Le DMP a été retenu parce que l'isomère ayant la fréquence ν_{OH} la moins déplacée est favorisée. Le méthanol a été étudié en raison de la dissymétrie peu marquée des bandes. La figure 22 représente les spectres enregistrés pour chaque vibreur ν_{OH} complexé par l'acétone.

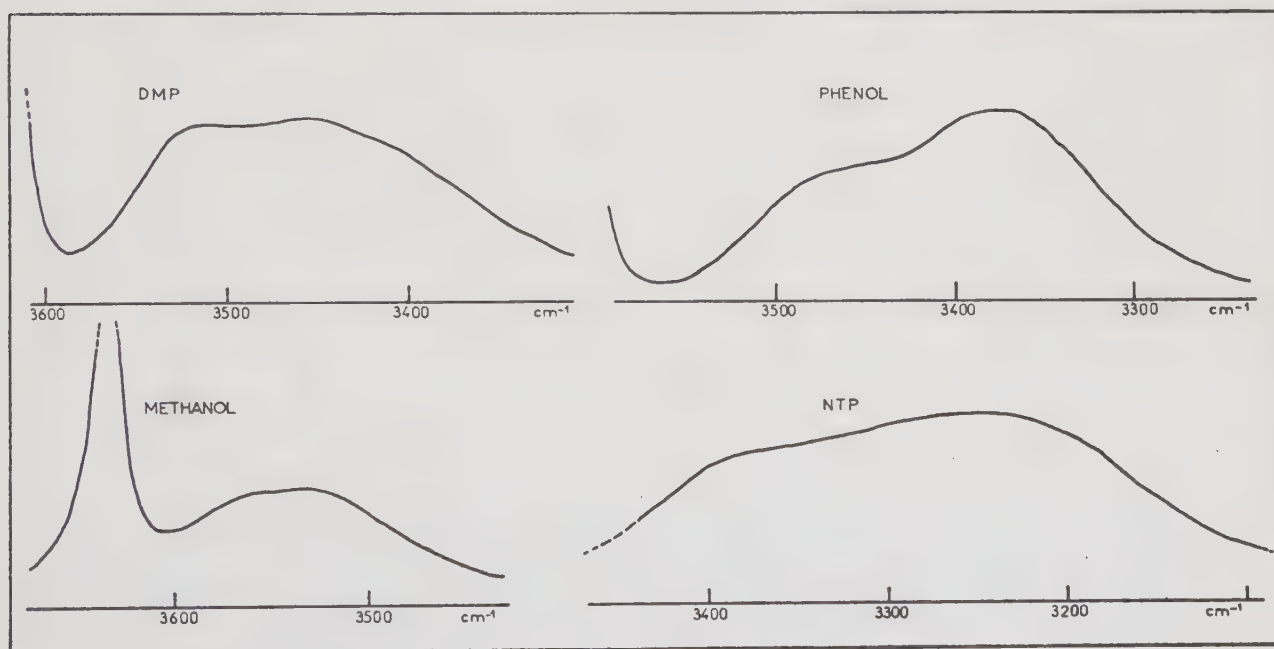


Fig. 22. — Bandes associées du méthanol, du DMP, du phénol, du méthanol, complexés par l'acétone.

Tableau XXX - Abaissements de la bande OH associée : $\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH} \text{ libre} - \nu_{OH} \text{ associé}$.

Composés	CH ₃ COH	D M P	Phénol	Composés	CH ₃ COH	D M P	Phénol
CH ₃ COH	80	113	181	C ₆ H ₅ COH	65 - 95	96,4	173
CH ₃ COCH ₃	105	153	236	C ₆ H ₅ COC ₂ H ₅	73,5	112	170
CH ₃ COC ₂ H ₅	86	106	216	C ₆ H ₅ COCH(CH ₃) ₂	74	110	165
CH ₃ COiC ₃ H ₇	79	107,5	204	C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	70	101,5	174
CH ₃ COt-C ₄ H ₉	78	104,4	165	C ₆ H ₅ COOCH ₃	70	107,4	156
CH ₃ COC ₆ H ₅	81	112	202	C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	85	113,5	174
CH ₃ COOCH ₃	72	103,5	154	C ₆ H ₅ COOC ₆ H ₅	58	88,5	122
CH ₃ COOC ₂ H ₅	77,5	107,4	165	C ₆ H ₅ CON(CH ₃) ₂	163	217,5	302
CH ₃ COOC ₃ H ₇	74	109	159,8	C ₆ H ₅ COCl	-	-	56
CH ₃ COOCH(CH ₃) ₂	77	111,5	153	C ₆ H ₅ COBr	-	-	39
CH ₃ COOC ₆ H ₅	49	81,5	202	C ₆ H ₅ COCF ₃	-	-	60
CH ₃ COSC ₂ H ₅	64	91,4	140	C ₂ H ₅ COCCl ₃	-	45	68
CH ₃ CON(CH ₃) ₂	179	253,4	344	C ₂ H ₅ OCOCF ₃	-	-	54
CH ₃ CON(C ₂ H ₅) ₂	185	261,4	345	C ₂ H ₅ OCON(C ₂ H ₅) ₂	141	203,5	274
CH ₃ CON(C ₆ H ₅) ₂	123	190,5	237	C ₂ H ₅ OCON(C ₆ H ₅) ₂	103	147,5	199
1-CH ₃ COC ₁₀ H ₇	61	93,4	210	C ₂ H ₅ OCOOC ₂ H ₅	72	107,4	159
2-CH ₃ COC ₁₄ H ₉	108	118,5	210	CH ₃ OCOOCH ₃	67	98,4	146
9-CH ₃ COC ₁₄ H ₉	95	86,5	187,6	CH ₃ OCOCCl ₃	28	43,5	68
3-CH ₃ COC ₁₄ H ₉	107	126,5	218	C ₆ H ₅ OCOOC ₆ H ₅	49	67,5	98
HCOOCH ₃	55	79,5	119	(CH ₃) ₂ NCON(CH ₃) ₂	182	261	340
HCOOC ₂ H ₅	53,5	82,5	124	(CH ₃) ₂ NCOCI	64	101	152
HCOOCH(CH ₃) ₂	56	86,5	127	(C ₂ H ₅) ₂ NCON(C ₂ H ₅) ₂	161	270,5	323
HCON(CH ₃) ₂	150	213,4	289	(C ₂ H ₅) ₂ NCOCI	65	101,5	136
HCON(C ₂ H ₅) ₂	154	227,5	298,3	(C ₆ H ₅) ₂ NCOCI	55	75,5	45
HCON(C ₆ H ₅) ₂	99	153,5	193	(C ₆ H ₅ N) ₂ CO	160	210	292
1-HCOC ₁₀ H ₇	53	75,5	184				
2-HCOC ₁₀ H ₇	60	99,5	210				

Abaissements de la bande OH associée du NTP

Composés	$\Delta\nu_{cm^{-1}}$	Composés	$\Delta\nu_{cm^{-1}}$	Composés	$\Delta\nu_{cm^{-1}}$
CH ₃ COCl	75 - 100	C ₆ H ₅ COCF ₃	95	C ₆ H ₅ OCOOC ₆ H ₅	164
CH ₃ COBr	80	C ₂ H ₅ OCOOC ₂ H ₅	238	C ₆ H ₅ COOC ₆ H ₅	198
C ₆ H ₅ COCl	100	C ₂ H ₅ OCOCCl ₃	112	(C ₆ H ₅) ₂ NCOCI	196
C ₆ H ₅ COBr	78	C ₂ H ₅ OCOCF ₃	90		

1° - Structure de la bande OH associée du phénol

La structure de la bande ν_{OH} associée (ν_{OH_a}) dépend de la nature du composé carbonylé. On peut classer ces composés en trois groupes :

- les premiers conduisent à des bandes ν_{OH_a} symétriques. Il s'agit des carbonates, des halogénures d'acides et de tous les composés qui correspondent à des abaissements de fréquence OH inférieurs à 80 cm^{-1} ;

- le second groupe rassemble les composés qui, associés avec le phénol, donnent des bandes ν_{OH_a} à deux composantes distinctes. Ce sont les aldéhydes, cétones, esters, aussi bien aromatiques qu'aliphatiques ;

- le troisième regroupe les composés carbonylés dont l'un au moins des substituants est du type NR_2 . Les bandes ν_{OH_a} sont tantôt symétriques, tantôt complexes mais les deux composantes sont généralement proches l'une de l'autre. La largeur de bande à mi-hauteur augmente avec l'abaissement de fréquence ν_{OH} et rend, pour les amides, la séparation des deux composantes pratiquement impossible.

Pour chaque association qui fait intervenir un composé du second groupe, l'absorption ν_{OH_a} a été résolue en ses deux bandes composantes. Cette opération a été effectuée selon une méthode mise au point par Jones et Pitha (134). Le contour d'une bande d'absorption infrarouge correspond généralement à une combinaison des fonctions de Gauss (g) et de Cauchy (c)

$$(g) \quad A_{\nu}(g) = a b_{(g)}^{-2} \exp. \left\{ -\ln 2 \frac{b_{(g)}^2}{(\nu - \nu_o)^2} \right\}$$

$$(c) \quad A_{\nu}(c) = a \left\{ b_c^2 + (\nu - \nu_o)^2 \right\}^{-1}$$

A_{ν} est l'absorbance à la fréquence ν , ν_o la fréquence du maximum d'absorption, $2b$ la largeur de bande à mi-hauteur et a/b^2 l'absorbance au maximum. Jones et coll. préconisent une combinaison de ces deux fonctions sous forme d'une somme ou d'un produit. Préalablement, nous avons étudié la forme des bandes OH associées du phénol complexé par une vingtaine d'accepteurs de proton n ou π . Dans tous les cas, une fonction de Cauchy décrit parfaitement la forme de ces bandes, sans qu'il

soit nécessaire de faire appel à une combinaison avec une fonction de Gauss. Nous avons supposé que cette règle s'appliquait également aux associations entre les groupes carbonyles et le phénol et la décomposition a été réalisée sur la base de courbes de Cauchy*. Le calcul qui utilise une méthode des moindres carrés nécessite un premier ensemble de paramètres (absorbance au maximum, largeur de bande à mi-hauteur $\Delta\nu^{1/2}$, fréquence de l'absorption maximum), pour chaque bande. Les itérations sont faites à partir de ce premier ensemble. Nous avons vérifié que les fréquences des maxima des bandes séparées sont indépendantes des valeurs initiales des paramètres.

La plupart des décompositions conduisent à une ligne de base (qui fait partie des paramètres ajustables) négative. Sa valeur est généralement comprise entre 0 et $-0,1$. Cette anomalie est une conséquence de la décroissance trop lente de l'absorption vers les bas nombres d'ondes (figure 23). Une meilleure approximation

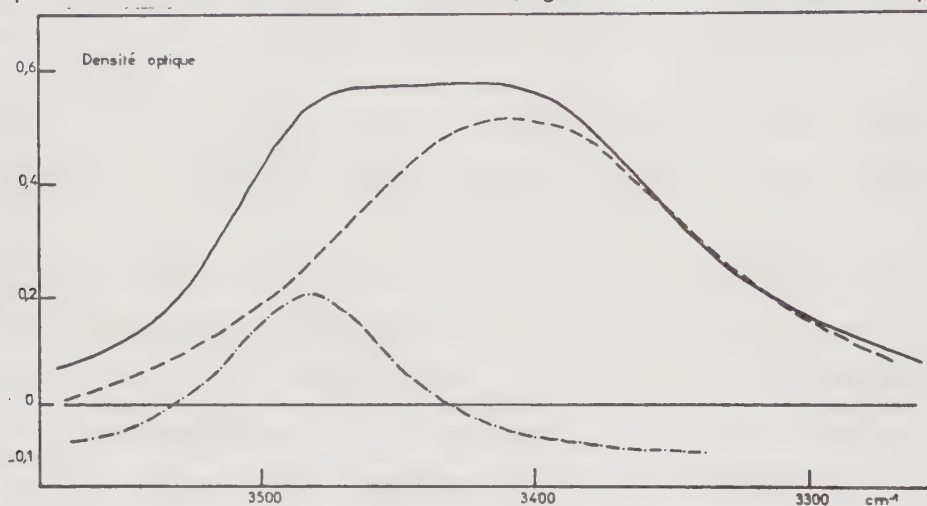
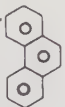


Fig. 23.— Bande associée du phénol complexé par la benzophénone et les deux composantes obtenues par décomposition.

est obtenue en abaissant la ligne de base et en augmentant la valeur $\Delta\nu^{1/2}$ de la bande la plus déplacée. Il en résulte, pour la seconde bande, une largeur de bande à mi-hauteur et une intensité trop faible. Pour cette raison, les intensités des deux bandes après décomposition ne peuvent être comparées mais les fréquences des maxima n'en sont pas notablement affectées. Les abaissements $\Delta\nu_1$ de la bande la moins déplacée et les $\Delta\nu_2$ de la plus déplacée sont rassemblés dans le tableau XXXI.

* Cette résolution de l'absorption OH associée sur la base de courbes de Cauchy est différente de celle réalisée par Fritzsche (129) qui a retenu des courbes de Gauss.

Tableau XXXI — $\Delta v = \nu_{OH} \text{ libre} - \nu_{OH} \text{ associée}$ après décomposition

Composés	Δv_1	Δv_2	Composés	Δv_1	Δv_2
<chem>CH3COH</chem>	96	180	<chem>HCOOC2H5</chem>	115	194
<chem>CH3COCH3</chem>	132	243	<chem>HCON(C6H5)2</chem>	173	279
<chem>CH3COC2H5</chem>	131	236			
<chem>CH3COi.C3H7</chem>	144	239			
<chem>CH3COt.C4H9</chem>	144	235	<chem>C6H5COH</chem>	161	182
<chem>CH3COC6H5</chem>	139	233	<chem>C6H5COC2H5</chem>	154	225
<chem>CH3COOCH3</chem>	141	209	<chem>C6H5COCH(CH3)2</chem>	136	193
<chem>CH3COOC2H5</chem>	140	210	<chem>C6H5COOCH3</chem>	139	189
<chem>CH3COOCH(CH3)2</chem>	162	237	<chem>C6H5COOC2H5</chem>	145	195
<chem>CH3COOCH2CH2CH3</chem>	140	211			
<chem>CH3COOC6H5</chem>	110	180	<chem>C6H5COC6H5</chem>	131	205
<chem>CH3COSC2H5</chem>	126	194	<chem>C2H5OCON(C2H5)2</chem>	194	271
<chem>CH3-CO-</chem> 	113	212	<chem>ClCON(C6H5)2</chem>	112	168
<chem>CH3-CO-</chem> 	142	237			
<chem>CH3-CO-</chem> 	113	193			
<chem>CH3CO-</chem> 	144	236			

2° - Comparaison des abaissements de fréquences des différents donneurs de proton

Les fréquences des bandes ν_{OH} associées du méthanol et du 2,6-diméthyl phénol sont linéairement reliées* (figure 24). Les bandes associées du DMP présentent, comme celles du phénol, une structure complexe, mais la bande la plus déplacée (bande 2) est pratiquement toujours beaucoup plus faible que la moins déplacée (bande 1) (l'acétone est l'une des rares exceptions).

* Dans le complexe avec l'acétone, le maximum d'absorption correspond à la bande la plus déplacée (bande 2). La relation est vérifiée à condition de considérer le nombre d'onde de la bande 1.

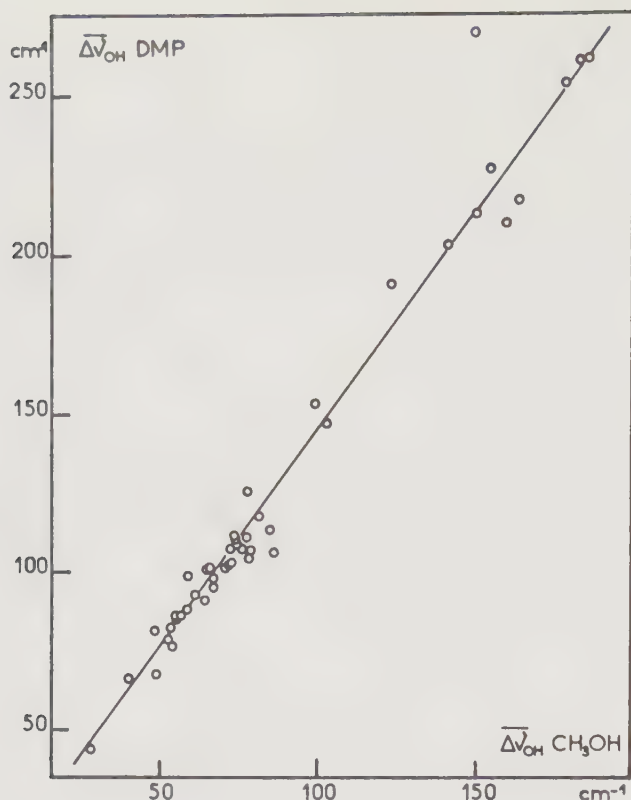


Fig. 24. — Comparaison des abaissements des bandes ν_{OH} du DMP et du méthanol.

Les maxima apparents sont donc très voisins de ceux de la bande 1. La relation avec les $\Delta \nu_{OH}$ du méthanol indique que cette même forme est également prédominante dans les associations avec les alcools. Cette prédominance jointe au fait que les $\Delta \nu$ sont moins importants dans le méthanol, ce qui entraîne une moins grande séparation des bandes 1 et 2, expliquent la quasi-symétrie des bandes OH associées du méthanol. Le méthanol et le DMP donnant le même type de complexe par liaison hydrogène, les $\Delta \nu$ étant linéairement reliés, seuls les $\Delta \nu$ du DMP seront retenus. Les abaissements de fréquence ν_{OH} obtenus avec le DMP sont plus grands, ce qui augmente la précision et permet de mesurer les $\Delta \nu$ pour un plus grand nombre de substituants attracteurs. De plus, à l'inverse du méthanol, l'autoassociation du DMP est très faible. Les probabilités d'existence de complexes 1 : 2 sont donc réduites.

Sur les figures 25 et 26, sont comparés les abaissements de fréquence du phénol et du DMP ($\Delta\nu_{\text{DMP}}$).

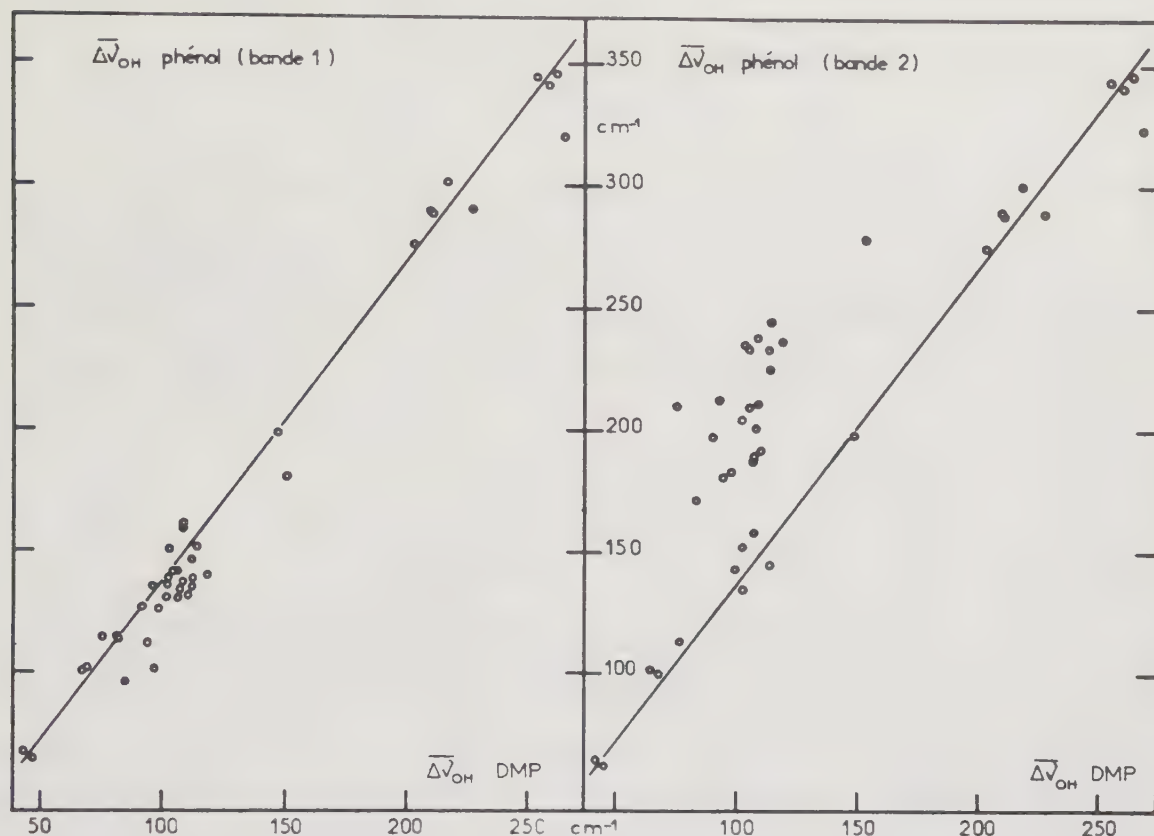


Fig. 25 et 26. —

Comparaison des abaissements des bandes ν_{OH} du DMP et des bandes 1 et 2 du phénol.

Etant donné qu'il n'existe pas de relation entre les fréquences des bandes 1 et 2 du phénol, il faut considérer séparément ces deux bandes. Pour la première, les valeurs $\Delta\nu_1$ sont égales à $\nu_{\text{OH libre}} - \nu_1$ ou $\nu_{\text{OH libre}} - \nu_{\text{app}}$ lorsque la bande associée du phénol est unique (donneurs du premier et du troisième groupes, définis précédemment). Pour la seconde $\Delta\nu_2 = \nu_{\text{OH libre}} - \nu_2$ ou $\nu_{\text{OH libre}} - \nu_{\text{app}}$. Il apparaît que les valeurs $\Delta\nu_{\text{DMP}}$ sont reliées aux $\Delta\nu_1$ et non aux $\Delta\nu_2$. Les écarts peuvent être dûs aux incertitudes sur $\Delta\nu_1$ résultant de la décomposition. La bande 1 est en général moins intense que la bande 2, et la fréquence de son maximum est obtenue avec une moins bonne précision.

Les bandes associées du NTP ont des structures voisines de celles du phénol. Ce donneur de proton n'a été utilisé que pour vérifier les valeurs des abaiss-ements de fréquence du phénol avec les substituants très attracteurs (figure 27).

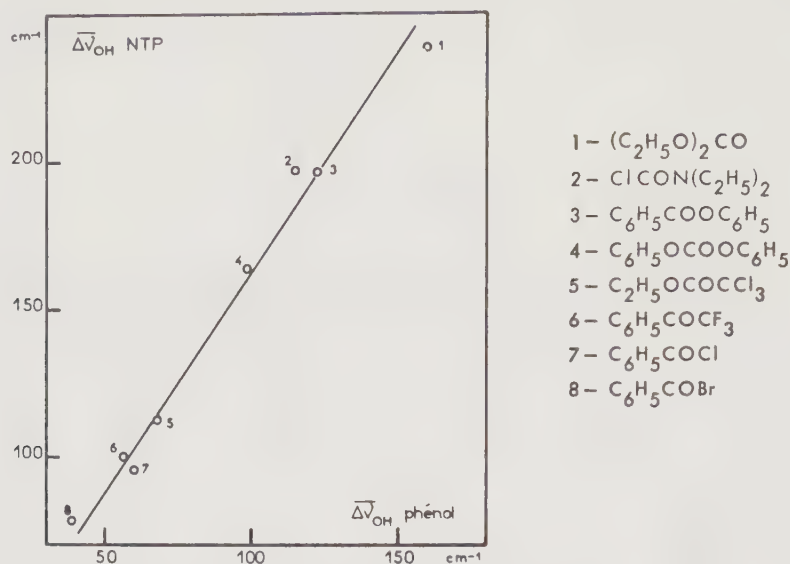


Fig. 27. — Comparaison des abaissements des bandes ν_{OH} du phénol et du NTP pour les composés comportant un ou deux substituants attracteurs.

Les abaissements de fréquence des bandes symétriques, aussi bien avec le phénol qu'avec le NTP, servent de références. Les bandes associées du NTP dont le déplacement est inférieur à 150 cm^{-1} sont symétriques (ce qui confirme les observations faites avec le phénol), sauf avec le CH_3COCl . Dans ce dernier cas, la bande présente une assez forte dissymétrie. La relation entre les $\Delta\nu_{NTP}$ et $\Delta\nu_{phénol}$ permet d'attribuer aux composés CH_3COCl et CH_3COBr des valeurs $\Delta\nu_{phénol}$ ($CH_3COCl = 60,45$, $CH_3COBr = 45$) qui n'avaient pu être déterminées directement. Les deux valeurs pour CH_3COCl correspondent à une décomposition de la bande ν_{OH} associée au NTP.

Cette comparaison des différents abaissements de fréquence permet de classer, vis-à-vis des composés carbonylés, les donneurs de proton en deux groupes :

- le méthanol, le 2,6-diméthylphénol, et le phénol lorsqu'il forme des complexes du type 1 (correspondant à la bande 1) ;
- les complexes du type 2 des phénols (correspondant à la bande 2).

Les échelles de basicité des deux groupes seront différentes. Dans le premier, nous retiendrons comme échelle type celle basée sur les Δv_{DMP} , dans le second l'échelle caractérisée par les valeurs Δv_2 du phénol.

3° - Comparaison des ΔH_{I_2} avec les Δv_{DMP} et Δv_2

Les relations entre les valeurs ΔH_{I_2} et Δv_2 ou ΔH_{I_2} et Δv_{app} du phénol sont équivalentes (figure 28).

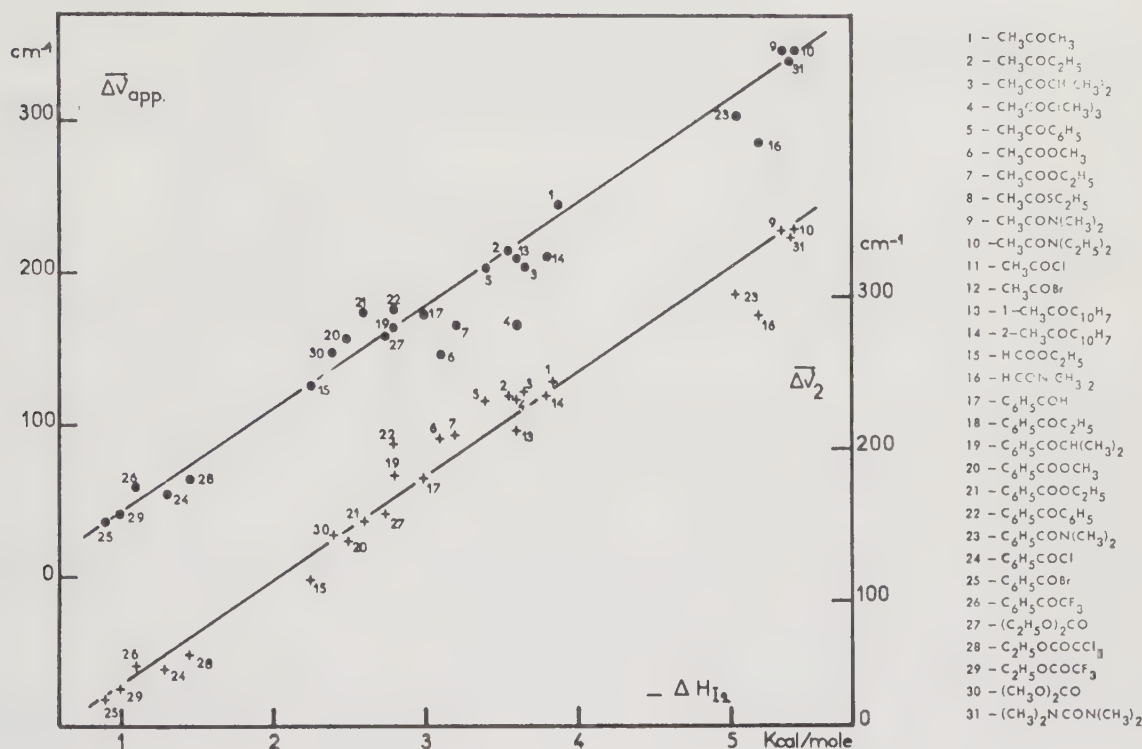


Fig. 28. — Relations — entre les ΔH_{I_2} et les Δv_{app} du phénol.
— entre les ΔH_{I_2} et les Δv_2 du phénol.

$$\Delta v_{app} = -11 + 65,5 |\Delta H_{I_2}| \quad (r = 0,982 \quad s = 17,6 \text{ cm}^{-1})$$

$$\Delta v_2 = -19,5 + 65 |\Delta H_{I_2}| \quad (r = 0,980 \quad s = 17,8 \text{ cm}^{-1})$$

La similitude de ces relations est due au fait que la bande la plus intense est le plus souvent la bande 2. Pour les esters aromatiques, la bande 1 semble mieux vérifier la relation que la bande 2. Pour les esters, les deux bandes sont proches l'une de l'autre et les décompositions sont assez imprécises, aussi il n'est pas certain qu'il se produise une inversion.

Si l'on tient compte des incertitudes sur les valeurs ΔH_{I_2} et sur les Δv_2 , l'iode et le phénol dans le complexe 2 conduisent à des échelles de basicité équivalentes*.

Seul le $\text{CH}_3\text{COSC}_2\text{H}_5$ se place très en dehors de la droite. Ce composé constitue un cas particulier dû probablement à la présence des électrons d du soufre.

Comme le laissait prévoir l'absence de relation entre Δv_{DMP} et Δv_2 , celle entre ΔH_{I_2} et Δv_{DMP} est peu satisfaisante (figure 30). Le coefficient de corrélation n'est que de 0,90 et l'écart-type de l'estimation de 29 cm^{-1} .

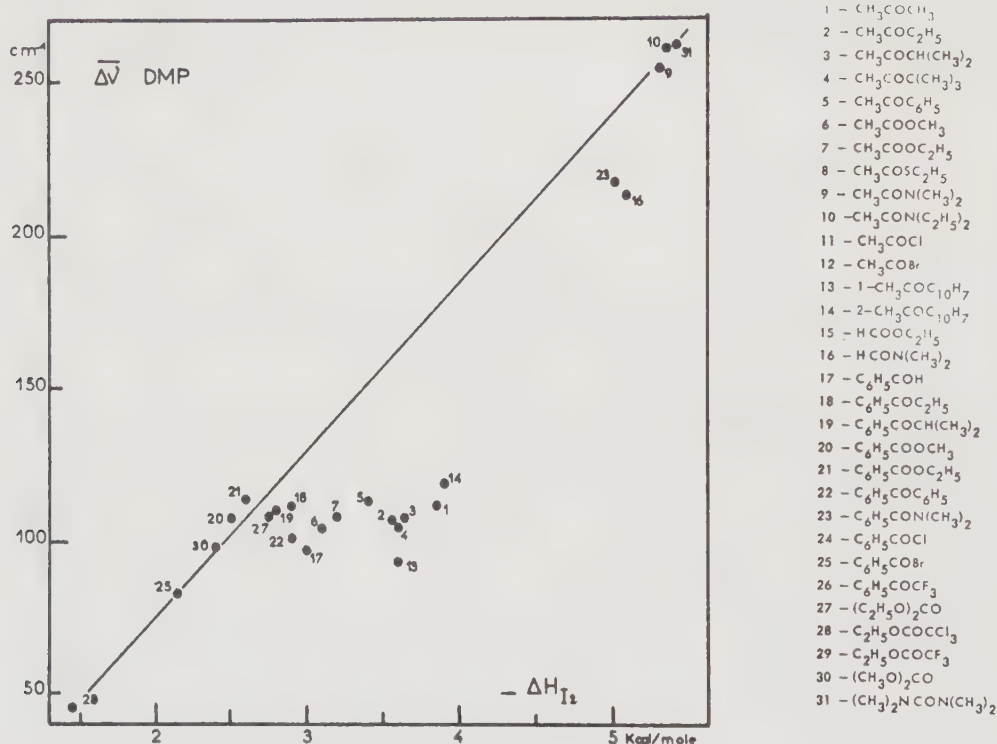


Fig. 30.— Relation $\Delta H_{I_2} - \Delta v_{\text{DMP}}$.

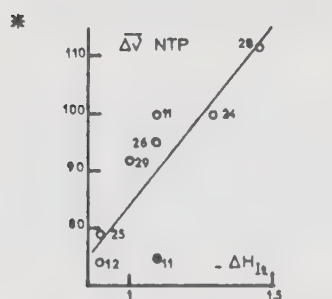


Fig. 29.— Relation $\Delta H_{I_2} - \Delta v_{\text{NTP}}$

La relation entre ΔH_{I_2} et Δv_{NTP} a permis de vérifier l'exactitude des ΔH_{I_2} inférieurs à 2 Kcal/mole qui pouvaient être les plus imprécis (figure 29).

Nous remarquons une grande similitude des graphiques $\Delta H_{I_2} = f(\Delta v_{DMP})$ d'une part et $\Delta H_{I_2} = f(\Delta v_{OH})$, $f(\Delta H_{SbCl_5})$, $f(\Delta v_{NH})$ d'autre part. Par rapport aux ΔH_{I_2} et Δv_2 les variations dans le groupe esters - cétones - carbonates sont beaucoup plus faibles lorsque ces acides servent de références. Les valeurs ΔH_{OH} du phénol sont d'ailleurs mieux reliées aux Δv_{DMP} ($r = 0,978$) qu'aux $\Delta v_{app.}$ du phénol ($r = 0,94$). Il existe également une relation linéaire entre les Δv_{DMP} et les ΔH_{SbCl_5} ($r = 0,985$ en excluant les composés $EtCOCl$ et $EtCOCCl_3$ dont les valeurs ΔH_{SbCl_5} semblent anormalement faibles).

A partir de ces résultats, nous sommes conduits à séparer les échelles du pouvoir donneur d'électron des composés carbonylés en deux classes :

- la première regroupe les échelles basées sur les ΔH_{I_2} , les Δv_{app} ou mieux les Δv_2 du phénol et, probablement, les chaleurs de protonation. Dans ce dernier cas, la comparaison n'est pas totalement probante en raison du nombre insuffisant de composés (en particulier les amides n'y figurent pas) ;
- la seconde comprend les échelles définies par les ΔH_{OH} du phénol, les ΔH_{SbCl_5} , les Δv_{DMP} et les Δv du méthanol et probablement les Δv_{NH} du pyrrole.

4° - Origine des différences dans les échelles de basicité

Nous avons calculé les variations moyennes des valeurs Δv_{DMP} , Δv_1 , Δv_2 et ΔH_{I_2} (Tableau XXXII).

Tableau XXXII - Variations moyennes des ΔH_{I_2} , Δv_1 , Δv_2 et Δv_{DMP} .

Composés	CH_3COCl	$CH_3COOC_2H_5$	$C_6H_5COOC_2H_5$	CH_3COCH_3	C_6H_5COH	$C_6H_5COCH_3$	$CH_3CON(CH_3)_2$	$C_6H_5CON(CH_3)_2$	Variation moyenne
ΔH_{I_2}	- 1,8	- 0,43	- 0,8	0	- 0,56	- 0,26	1	+ 0,8	- 0,25
Δv_1	- 0,34	+ 0,04	+ 0,1	0	- 0,14	+ 0,3	1	+ 0,8	+ 0,22
Δv_2	- 1,8	- 0,33	- 0,9	0	- 0,6	- 0,1	1	+ 0,6	- 0,27
Δv_{DMP}	—	- 0,02	+ 0,27	0	- 0,06	- 0,004	1	+ 0,5	+ 0,24

Les variations moyennes de Δv_2 et ΔH_{I_2} sont égales et de plus inférieures aux variations moyennes de Δv_{DMP} et Δv_1 . Cette différence indique que les Δv_2 et ΔH_{I_2} sont

moins sensibles aux effets mésomères que les $\Delta\nu_{\text{DMP}}$ et $\Delta\nu_1$. Les différences observées dans les échelles de basicité sont dues à des sensibilités différentes aux effets inductif et mésomère. Prenons comme exemples $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ qui sont reliés aux effets inductif et mésomère des substituants par les relations : $\Delta\nu_1 = a_1 I + b_1 R$ et $\Delta\nu_2 = a_2 I + b_2 R$; le rapport a_1/b_1 est inférieur à a_2/b_2 . Les variations relatives des bandes associées ν_1 et ν_2 , en prenant l'acétaldéhyde comme référence, peuvent être prévues sur la base de rapports a/b différents (figure 31). La bande ν_1 des aldéhydes, cétones et esters varie peu du fait d'un rapport a/b qui entraîne la compensation des effets inductif et mésomère alors que la bande ν_2 est au contraire déplacée et se rapproche de la bande ν_1 . L'apparition de bandes uniques ou de fréquences très proches avec les composés halogénés ou les amides s'explique également par cette différence dans les rapports a/b . Pour les premiers, elle résulte d'un déplacement moins grand de la bande ν_2 alors que pour les seconds, cette bande est plus abaissée.

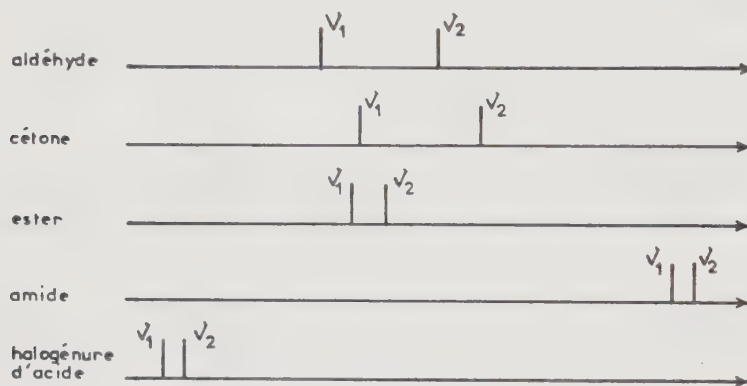


Fig. 31. — Variation des nombres d'ondes des deux bandes ν_{OH} associées en fonction de la nature du composé carbonylé.

Il est remarquable de constater que l'ordre a_1/b_1 inférieur à a_2/b_2 est en accord avec l'hypothèse émise par Fritzsche de deux complexes isomères n et π (129). En effet, on s'attend bien à ce que la stabilité du complexe π soit plus sensible aux effets mésomères des substituants que le complexe n .

■■■■■■■■

CHAPITRE III

RELATIONS BASICITE - EFFETS DE SUBSTITUANT

La variation moyenne des ΔH_{I_2} est pratiquement égale à celle des Δv_2 du phénol. Nous disposons donc de deux propriétés (les Δv_{DMP} et les ΔH_{I_2} ou Δv_2) avec des sensibilités différentes aux effets inductif et de résonance. Le rapport a/b des Δv_{DMP} est voisin de celui des pentes α , en revanche les ΔH_{I_2} possèdent un coefficient de sensibilité aux effets inductifs qui est élevé. Cette propriété complète celles des pentes et intensités intégrées dont nous disposons déjà et permet de tester la validité des constantes σ_I .

- RELATIONS ENTRE ΔH_{I_2} ET LES CONSTANTES DE SUBSTITUANT

L'utilisation des Δv_2 dans la recherche de corrélations avec les constantes de substituant impose une décomposition des bandes qui peut être dans certains cas imprécise. Ces erreurs éventuelles n'affectent pas la relation entre ΔH_{I_2} et Δv_2 qui concerne trente composés. Les relations avec σ ne portent que sur un nombre restreint de substituants dont on connaît à la fois les valeurs σ_I et σ_R . Dans une telle situation, une erreur sur un ou deux substituants peut avoir une incidence importante sur la qualité des relations. Pour cette raison, et bien que le nombre de valeurs déterminées soit moins important, nous avons utilisé les ΔH_{I_2} dans la recherche des corrélations (Tableau XXXIII).

Tableau XXXIII — Relation entre ΔH_{I_2} et les constantes de substituant
 $\Delta H_{I_2} - CH_3COX$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,8	5,5	3,5	-3,0	-1,4	0,7	1,1	0,5	0,9	1,8	9
σ'_I, σ'_R	0,97	33	3,1	-5,8	-2,5	0,4	1,4	0,24	0,74	0,50	7
$\sigma_I, \sigma^{\circ}_R$	0,96	22	3,6	-6,8	-3,7	0,55	1,6	0,47	0,11	0,14	7
$(\sigma_I, \sigma_R)^*$	0,90	17	3,1	-5,9	-4,2	0,6	1,3	0,34	0,10	0,13	11
σ_I, σ^{BA}_R	0,993	103	3,5	-6,7	-2,6	0,26	1,7	0,22	0,56	0,39	6
σ_I, σ^+_R	0,996	214	3,4	-6,1	-1,3	0,18	1,7	0,16	0,4	0,14	6

$\Delta H_{I_2} - C_6H_5COX$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,978	67	2,95	-2,7	-1,2	0,22	0,9	0,11	0,24	0,37	9
σ'_I, σ'_R	0,992	89	3,4	-6,6	-2,8	0,28	1,7	0,21	0,53	0,37	6
$\sigma_I, \sigma^{\circ}_R$	0,957	27	3,1	-5,1	-2,9	0,47	1,4	0,29	0,84	0,85	8
$(\sigma_I, \sigma_R)^*$	0,92	21	2,8	-4,6	-2,8	0,5	1,1	2,5	0,8	0,8	11
σ_I, σ^{BA}_R	0,966	35	3,1	-5	-2,1	0,42	1,4	0,27	0,75	0,51	8
σ_I, σ^+_R	0,981	66	3	-4,7	-1,15	0,31	1,4	0,2	0,56	0,20	8

$\Delta H_{I_2} - X_1COX_2$

	R	F	B ₀	B ₁	B ₂	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	n
$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	0,94	69	2,95	-2,65	-1,6	0,35	1	0,15	0,23	0,31	20
σ'_I, σ'_R	0,948	58	3,1	-4,9	-2,1	0,55	1,6	0,26	0,54	0,29	16
$\sigma_I, \sigma^{\circ}_R$	0,86	19	4,2	-6,4	-1,1	0,89	1,6	0,4	1,1	0,64	16
$(\sigma_I, \sigma_R)^*$	0,89	36	3,1	-4,1	-1,6	0,47	0,97	0,17	0,48	0,46	22
σ_I, σ^{BA}_R	0,957	71	3,4	-5,6	-1,8	0,5	1,6	0,28	0,61	0,29	16
σ_I, σ^+_R	0,966	90	3,2	-5,2	-0,97	0,45	1,6	0,27	0,56	0,13	16

Nous nous sommes d'abord assuré que dans les acétophénones substituées les valeurs $\log K_x/K_o$ * (K_x : constante de formation des complexes $X-C_6H_4COCH_3...I_2$, K_o celle du complexe $C_6H_5COCH_3...I_2$) sont reliées aux facteurs σ (Tableau XXXIX) (109).

Tableau XXXIX — Relations $\log K_x/K_o = f(\sigma)$

	$\mathcal{F}, \mathcal{R}$	σ'_I, σ'_R	σ_I, σ_R°	σ_I, σ_{RBA}	σ_I, σ_R^+
méta R	0,997	0,997	0,994	0,999	0,996
para	0,959	0,958	0,954	0,974	0,995
méta F	222	285	132	593	208
para	17	17	15	28	136

Pour les séries CH_3COX et C_6H_5COX , les valeurs des coefficients de corrélation et des tests F sont élevées à l'exception de ceux de la relation entre $\Delta H_{I_2}(CH_3COX)$ et les facteurs de Swain et Lupton. La précision de ces relations est comparable à celle des acétophénones substituées. Elles apportent la certitude que les constantes σ_I traduisent bien les effets inductifs dans les molécules X_1COX_2 et que la mauvaise qualité des relations entre les fréquences ν_{CO} et les constantes σ résulte d'effets externes au groupe CO et non de constantes σ_I inadaptées.

Lorsque l'on considère l'ensemble des composés X_1COX_2 , les coefficients de corrélation subissent une diminution beaucoup moins importante que dans le cas des pentes α et des intensités intégrées. Les ΔH_{I_2} dépendant davantage des effets inductifs, cette différence est une nouvelle preuve que ces effets sont additifs. Nous n'avons donc pas, pour les ΔH_{I_2} introduit le paramètre d'interaction δ dans les corrélations.

* Il existe une relation linéaire entre $\log K_x/K_o$ et les ΔH correspondants. La détermination des rapports K_x/K_o étant plus précise, il est préférable d'utiliser ces valeurs (109).

Puisque les pentes α , les intensités intégrées et les ΔH_{I_2} dépendent de deux facteurs inductif et de résonance, il doit exister entre ces trois propriétés une relation linéaire. On l'observe effectivement dans les séries CH_3COX et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$. Pour la première, qui porte sur 12 points $r = 0,96$ et $F = 50$, pour la seconde $r = 0,983$ et $F = 86$ avec 9 points. Pour l'ensemble des composés X_1COX_2 (28 points) le coefficient de corrélation n'est plus que de 0,874, ce qui confirme l'insuffisance du modèle à deux paramètres.

■■■■■■■■

TROISIEME PARTIE

CONSIDERATIONS SUR LES EFFETS
ET LES CONSTANTES DE SUBSTITUANT

CHAPITRE I

EFFETS DES SUBSTITUANTS

Les pentes α , les intensités intégrées, les basicités et les fréquences — sous réserve de considérer des composés voisins — constituent un ensemble de propriétés qui permet de mieux cerner les effets d'un substituant. Les basicités ΔH_{I_2} ou Δv_2 et les fréquences ν_{CO} apportent des informations sur les effets inductifs alors que les intensités intégrées et les pentes α renseignent sur l'importance des effets de résonance. La comparaison des données issues de quatre propriétés évite les erreurs d'interprétation qui peuvent se produire lorsqu'une seule propriété est étudiée. Une illustration de ce risque est fournie par les conclusions de Liler (77) qui au vu de la relation observée pour quelques composés entre les fréquences ν_{CO} et σ_m a pensé que les effets mésomères étaient faibles sinon existants dans les molécules X_1COX_2 . Cette conclusion l'a même amené à proposer un nouveau mécanisme des effets de substituant. En réalité, la relation entre ν_{CO} et σ_m signifie simplement que les effets inductifs sont très importants dans la détermination des valeurs des fréquences ν_{CO} .

I - LES SUBSTITUANTS H, CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ ET C(CH₃)₃

En prenant les valeurs des constantes σ^* de Taft comme référence (135), l'effet inductif donneur des groupes alkyles augmente du CH₃ au C(CH₃)₃. Les variations des propriétés sont toujours peu importantes et ce classement a souvent été controversé (94). Un effet attracteur a même été attribué à ces substituants (136). Si l'on se réfère aux basicités, les effets inductifs dans les composés X_1COX_2 diffèrent

peu d'un groupe alkyle à un autre. Dans la série CH_3COX , l'ordre observé : $\text{CH}_3 > \text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_2\text{H}_5 \geq \text{C}(\text{CH}_3)_3$ est pratiquement l'inverse de celui attendu. Les différences sont beaucoup plus marquées pour les composés $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$ et les substituants C_2H_5 et $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ sont inversés. Cette amplification des variations est probablement due à des effets stériques surtout dans l'isobutyrophénone, et à l'interaction des effets mésomères qui diminue le caractère donneur du groupe phényle. Il est possible que l'inversion observée dans le classement des groupes alkyles résulte également de l'encombrement croissant en passant du CH_3 au $\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Les fréquences à l'état gazeux et en solution, qui doivent être peu perturbées par les couplages, puisque la première liaison reste la même, conduisent à l'ordre suivant : $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3 > \text{C}(\text{CH}_3)_3$. Il est donc difficile de déterminer avec certitude l'importance des effets inductifs d'autant plus que l'existence d'isomère de rotation pour les substituants C_2H_5 et $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ peut perturber les résultats.

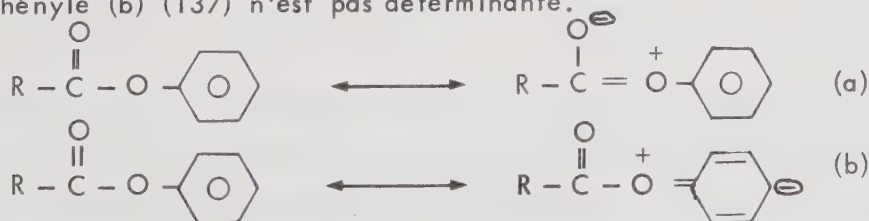
Les variations importantes des pentes α ($\text{CH}_3 = 1$; $\text{C}_2\text{H}_5 = 1,34$; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 = 1,13$; $t\text{-C}_4\text{H}_9 = 1,01$) laissent prévoir des effets mésomères très différents alors que les intensités intégrées égales pour tous les substituants supposent des effets constants. Les isomères de rotation sont à l'origine de cette apparente contradiction. Dans les solvants apolaires, la bande de plus haute fréquence est plus intense alors que dans des solvants tels que CH_3CN la bande est dissymétrique du côté des hautes fréquences. La sensibilité à l'effet de solvant est surestimée pour les substituants C_2H_5 et $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Par rapport au CH_3 , le substituant H diminue la basicité, ce qui est en accord avec un effet inductif donneur du CH_3 . Au contraire, les pentes α et surtout les intensités intégrées des composés HCOX sont supérieures aux grandeurs correspondantes des composés CH_3COX . Cette variation ne doit pas être attribuée à un effet mésomère attracteur du CH_3 mais à une diminution de l'effet de X provoquée par le CH_3 qui possède un facteur δ très élevé. Il s'agit là d'une caractéristique essentielle des groupes alkyles qui ne possèdent pas par eux-mêmes un effet mésomère important mais perturbent beaucoup l'effet des autres substituants.

II - LES SUBSTITUANTS OR ET SR

La substitution d'un groupe alkyle par un groupe OR entraîne une diminution de la basicité et une élévation des valeurs des pentes α et des intensités intégrées. Dans les trois séries HCOX , CH_3COX et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$ les fréquences ν_{CO} sont décroissantes du OCH_3 au OC_2H_5 et au $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$. La substitution des hydrogènes par des groupes CH_3 produit donc un abaissement du caractère inductif attracteur des groupes OR. Cette tendance se retrouve lorsque l'on considère les basicités. Un accroissement parallèle de l'effet mésomère est enregistré puisque les intensités intégrées et les pentes α^* augmentent légèrement. La distinction entre les substituants OCH_3 et OC_2H_5 est plus marquée dans les carbonates : l'intensité intégrée du carbonate de diéthyle ($A^{1/2} = 147$) est significativement supérieure à celle du carbonate de diméthyle ($A^{1/2} = 130$). Il convient toutefois de remarquer que le facteur d'interaction δ du OC_2H_5 est inférieur à celui du OCH_3 , ce qui contribue à l'augmentation apparente de l'effet mésomère du OC_2H_5 par rapport au OCH_3 .

Les basicités et les fréquences ν_{CO} des composés substitués par le OC_6H_5 indiquent un caractère inducto-attracteur du OC_6H_5 plus élevé que celui des autres groupes OR. Au contraire, les pentes α sont proches de celles des acétate et benzoate de méthyle et du carbonate de diméthyle ; les intensités intégrées correspondantes sont égales. Ces résultats supposent pour OCH_3 et OC_6H_5 des effets mésomères voisins. Il faut donc retenir l'hypothèse selon laquelle les variations d'une propriété, en passant du OCH_3 au OC_6H_5 sont dues uniquement à une plus grande électronégativité de l'oxygène éther. Contrairement aux conclusions de Freedman (47) la compétition entre la résonance habituelle des esters (a) et celle avec le groupe phényle (b) (137) n'est pas déterminante.



* La valeur α du $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ anormalement élevée est la conséquence d'une résonance de Fermi. Le très faible écart entre les deux bandes entraîne un recouvrement important et interdit toute correction.

L'importance de la forme limite (b) est nécessairement réduite puisque l'effet mésomère du substituant OR n'est pas perturbé. L'absence de conjugaison entre le groupe phényle et le groupe $RCOO-$ a également été relevée par Cohen (138) dans les esters phényles de l'acide hydrocinnamique $XC_6H_4OCO-CH_2CH_2C_6H_5$.

Les intensités intégrées et les pentes α vont dans le sens d'un effet mésomère du SC_2H_5 inférieur à celui du OC_2H_5 . Si l'on tient compte des abaissements de fréquence du phénol ($\Delta\nu_2$) il en est de même pour les effets inductifs. Nous avons déjà remarqué que les résultats sont différents avec les ΔH_{I_2} . La valeur très basse de la fréquence ν_{CO} a été attribuée à une délocalisation des électrons π du carbonyle vers les orbitales vacantes du soufre (132) et plus récemment à une perturbation vibrationnelle (139-140).

III - LES SUBSTITUANTS NR_2

Leur action sur une propriété variant d'une série à une autre, il n'a pas été possible de faire une distinction entre les effets des substituants $N(CH_3)_2$ et $N(C_2H_5)_2$. Cette distinction est d'autant plus difficile que la valeur δ du $N(C_2H_5)_2$ n'a pu être déterminée. La comparaison des basicités, pentes α ou intensités intégrées des tétraméthylurée et tétraéthylurée n'apporte aucun élément déterminant. Dans ce dernier composé, les effets stériques jouent un rôle considérable en interdisant une structure plane et l'approche des acides de Lewis, ce qui diminue la basicité apparente. Il est remarquable qu'avec l'iode, le phénol, le 2-6 diméthylphénol la tétraéthylurée est nettement moins basique que la tétraméthylurée alors qu'avec le méthanol, moins encombrant, les basicités sont comparables.

Les fréquences ν_{CO} des composés $XCON(C_6H_5)_2$ sont supérieures aux fréquences des molécules $XCON(CH_3)_2$ ou $XCON(C_2H_5)_2$ ($X = H, CH_3, OC_2H_5, Cl$) alors que les basicités et les pentes α sont inférieures. Comme pour les groupes OR , la substitution d'un CH_3 par un C_6H_5 donne au $N(C_6H_5)_2$ un caractère inducto-attracteur plus grand alors que l'effet mésomère est peu perturbé. La contribution de

la structure limite : $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - N - \text{C}_6\text{H}_5 \longleftrightarrow R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - N^+ = \text{C}_6\text{H}_5^-$ est réduite par l'impossibilité d'avoir une structure plane pour l'ensemble $N(C_6H_5)_2$.

IV - LES SUBSTITUANTS POLYAROMATIQUES

Lors d'une substitution par un groupe polyaromatique, l'influence des facteurs stériques est primordiale. En interdisant au groupe COCH_3 de se placer dans le plan des cycles aromatiques, ils sont à l'origine des intensités intégrées et des pentes α du 1-acétylnaphtalène et du 9-acétylanthracène très inférieures à celles du 2-acétylnaphtalène. Le groupe COH est moins encombrant que le groupe COCH_3 en conséquence les valeurs des intensités intégrées et des pentes α sont beaucoup plus proches dans les 1-et 2-naphtaldéhydes.

■■■■■■■■■■

CHAPITRE II

CONSTANTES DE SUBSTITUANTS

L'analyse des corrélations $P = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R$ de la première partie ($P = \nu$, $A^{1/2}$ et α) et de la seconde partie ($P = \Delta H_{I_2}$) montre que les différentes échelles de constantes utilisées traduisent souvent quantitativement avec une précision toutefois moindre qu'en série aromatique, les effets de substituant dans la série structurale X_1COX_2 . En particulier les rapports ρ_I / ρ_R des coefficients de sensibilité aux effets inductif et mésomère sont en général conformes aux prévisions faites à partir des variations moyennes des diverses propriétés : ils diminuent des ΔH_{I_2} aux pentes α et aux intensités intégrées. Les corrélations sont d'autant plus précises que la propriété considérée dépend moins des effets mésomères. Ceci est une conséquence de la non additivité de ces derniers. Parallèlement, la précision des relations est meilleure dans les séries X_1COX_2 où X_1 reste constant que dans la série générale X_1COX_2 . Compte tenu de ces observations, des populations variables en nombre et en nature des échelles de constantes et des séries de composés, la comparaison des précisions relatives des différentes échelles a surtout une valeur indicative. Il est également nécessaire de considérer séparément chaque propriété.

Il est important que les échelles s'avèrent également impuissantes à traduire les variations d'une propriété lorsque celle-ci dépend pour une grande part d'effets non électroniques (fréquences ν_{CO}). Il ne se produit donc pas de compensation fortuite entre une valeur "incorrecte" de la fréquence due à des effets mécaniques et une valeur imprécise de la constante, conséquence d'une mauvaise définition de celle-ci.

L'échelle $\mathcal{F}$ et $\mathcal{R}$ de Swain et Lupton ne se montre pratiquement jamais plus précise que les autres. Ce résultat rejoint ceux obtenus précédemment avec les composés $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$ (3). L'échelle constituée à partir des valeurs σ_{I} de Charton et $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ de Katritzky et coll. n'est pas significativement différente de l'échelle $\sigma_{\text{I}}, \sigma_{\text{R}}^{\circ}$ de Taft.

En ce qui concerne les $\Delta\text{H}_{\text{I}_2}$ et les pentes α qui correspondent, à des degrés divers, à des états complexés du groupe carbonyle, la précision des corrélations est meilleure avec les facteurs $\sigma_{\text{I}}, \sigma_{\text{R}}^{+}$ de Taft et diminue dans l'ordre

$$\sigma_{\text{I}}, \sigma_{\text{R}}^{+} > \sigma_{\text{I}}, \sigma_{\text{R}}, \text{BA} > \sigma_{\text{I}}, \sigma_{\text{R}}^{\circ}$$

(La comparaison est rigoureuse pour ces trois échelles qui comportent les mêmes substituants).

Il faut attribuer ce succès des facteurs σ_{R}^{+} à la polarisation du groupe carbonyle à l'état complexé qui entraîne une demande accrue d'électron et une exaltation de l'effet des substituants donneurs.

La comparaison des résultats avec les intensités intégrées est rendue difficile par l'importance pour cette propriété des interactions des effets de substituant. Il semble, en général, que les facteurs $\sigma'_{\text{I}}, \sigma'_{\text{R}}$ d'Exner et $\sigma_{\text{I}}, \sigma_{\text{R}}^{\circ}$ donnent les corrélations les plus précises. Si on se limite à la série $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$ pour laquelle le terme δ est bien défini, ce sont les facteurs $\sigma_{\text{I}}, \sigma_{\text{R}}^{\circ}$ qui conviennent le mieux.

En définitive, l'ensemble des facteurs σ_{I} et $\sigma_{\text{R}}^{\circ}, \sigma_{\text{R}}, \text{BA}, \sigma_{\text{R}}^{+}$ dont Taft a montré récemment (3) l'excellent comportement en série aromatique, semble également bien adapté à la série structurale X_1COX_2 .

■■■■■■■■

CONCLUSION

Nous avons réuni un ensemble de valeurs expérimentales concernant soixante composés X_1COX_2 qui a permis une analyse statistique des relations entre les propriétés du groupe carbonyle et la nature des substituants. Si les fréquences ν_{CO} précédemment mesurées étaient nombreuses, les intensités intégrées A_{CO} l'ont souvent été pour la première fois et la sensibilité des vibreurs ν_{CO} aux effets de solvant n'avait pas été déterminée systématiquement. L'absorption ν_{CO} se présente parfois sous forme d'un massif de plusieurs bandes dont l'origine, isomérisation de rotation ou résonance de Fermi, a été précisée. Les isomères de rotation ne sont observés que si un groupe CH_2X est présent dans la molécule, ce qui impose de considérer séparément ce type de substituant. En revanche, lorsqu'une résonance de Fermi apparaît, le substituant concerné, qui comporte le plus souvent un cycle aromatique, peut être intégré à l'ensemble des substituants.

Le pouvoir donneur d'électron des composés carbonyles a été caractérisé par l'enthalpie de formation de leurs complexes avec l'iode. La reproductibilité élevée de ces valeurs et, éventuellement, leur comparaison directe, conduit à une échelle de basicité à la fois précise et générale.

De l'étude des variations moyennes de ces diverses propriétés et des relations existant entre elles lorsque différentes séries sont considérées, il ressort que :

— la sensibilité de ces grandeurs aux effets inductif et mésomère est très variable. Les intensités intégrées dépendent essentiellement des effets mésomères des substituants, l'importance des effets inductifs croît pour les pentes α et devient prépondérante pour les basicités. Cette sensibilité différente aux effets de substituant

des propriétés retenues pour caractériser la basicité des groupes carbonyles est également à l'origine des divergences observées entre les échelles.

— Les effets inductifs des substituants X_1 et X_2 sont additifs alors que les effets mésomères ne le sont pas : l'effet d'un substituant dépend de celui du second substituant.

L'analyse des relations entre les constantes σ et les propriétés étudiées montre que les constantes σ_I traduisent bien les effets inductifs des substituants mais que les constantes σ_R , du fait de la non-additivité des effets mésomères, ne sont pas parfaitement adaptées. L'extension des relations linéaires d'enthalpie libre aux composés X_1COX_2 est donc réalisable si les grandeurs considérées dépendent surtout des effets inductifs mais est soumise, lorsque les effets mésomères sont essentiels, à la définition d'un paramètre qui tienne compte de l'interaction de ces effets. De plus, l'effet mésomère d'un substituant est fonction du caractère attracteur du groupe carbonyle qui varie lui-même avec la propriété étudiée. Dans ces conditions, une seule constante σ_R est insuffisante et il est nécessaire de faire appel à différents paramètres qui traduisent un effet normal ou exalté. Il est apparu que les constantes σ_I et σ_R° , σ_{RBA} , σ_R^+ de Taft sont d'une application générale et sont à retenir aussi bien pour les séries aromatiques que pour la série X_1COX_2 .

Ces résultats mettent en évidence la nécessité de considérer un nombre important de substituants et différentes propriétés. Ainsi, les fréquences ν_{CO} ne sont pas, d'une façon générale, reliées aux constantes σ comme les relations partielles établies jusqu'à présent le laissaient supposer. La démarche que nous avons suivie devra donc être également adoptée lors de toute généralisation des relations linéaires d'enthalpie libre à d'autres séries de composés.

■■■■■■■■■■

APPENDICE I

PARTIE EXPERIMENTALE

Les bandes ν_{CO} ont été enregistrées sur un spectromètre Beckman IR 9 étalonné à l'aide du spectre de la vapeur d'eau (141). Les bandes ν_{OH} associées ont été enregistrées soit sur cet appareil, soit sur spectromètre Beckman IR 12. La reproductibilité de ces deux appareils est de $0,1 \text{ cm}^{-1}$; leur précision est de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ à 1330 cm^{-1} et $0,6$ ou $0,8 \text{ cm}^{-1}$ à 4000 cm^{-1} .

Afin d'éviter l'autoassociation du méthanol ou des phénols des cellules de 2 ou 3 cm ont été utilisées lors de l'étude des bandes ν_{OH} associées. La concentration en composé X_1COX_2 est généralement voisine de 0,2 mole/litre à l'exception des amides (0,05 mole/litre) et des composés halogénés (0,4–0,5 mole/litre). Le solvant utilisé est le CCl_4 .

Les intensités intégrées ont été déterminées en mesurant directement la surface de la bande CO. L'intégration a été effectuée sur un domaine de nombres d'ondes égale à 7 ou 8 fois la largeur de bande à mi-hauteur de part et d'autre du maximum d'absorption. Cette méthode a été préférée à celle de Ramsay (142) qui suppose une bande symétrique. Aucune correction d'aile n'a été apportée. Ces corrections sont difficiles à évaluer et sont souvent surestimées si l'on utilise les valeurs des tables de Ramsay. Elles reposent en effet sur l'hypothèse que les bandes d'absorption ont des formes de Cauchy alors qu'une combinaison de fonctions de Cauchy et de Gauss est plus proche de la forme réelle. Dans ces conditions, l'enregistrement jusqu'au minimum d'absorption de part et d'autre du maximum permet d'intégrer pratiquement toute la bande. Le calcul numérique a été réalisé en utilisant la méthode de Simpson (143).

Les solutions nécessaires à la détermination des intensités intégrées ont été préparées en deux temps. Une solution initiale (100 cm^3) à environ 0,1 mole/litre

est diluée pour obtenir une concentration finale voisine de 0,01 mole/litre. L'épaisseur de la cellule, déterminée à partir des franges d'interférence, est de 0,0954 cm.

L'enregistrement des spectres des solutions d'iode utilisés pour la détermination des constantes de formation des complexes a été effectué sur des spectromètres Beckman DK 2 A ou Acta III. La température des solutions, maintenue constante à 0,2°C (ultra-thermostat à circulation Haake) est mesurée à l'aide d'un thermocouple préalablement étalonné. Un balayage d'azote sec évite toute condensation lorsque la température est inférieure à la température ambiante.

Les solutions de composés carbonylés et d'iode sont préparées à partir des solutions initiales grâce à des microburettes. L'égalité des concentrations en iode a été vérifiée par pesée.

Tous les produits utilisés sont des produits commerciaux Fluka, K et K, Eastman ou Schuchardt qui ont été purifiés juste avant l'emploi. Les produits liquides ont été distillés sur colonne Podbielniak et leur pureté a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. Les produits solides ont été recristallisés et séchés sur P_2O_5 . Le cyanure de benzoyle a été purifié par cristallisations successives. Les solvants sont des produits Merck pour la spectroscopie, à l'exception du FC.75 (Minnesota "3M"). Ils ont tous été séchés sur tamis moléculaire. L'alcool, stabilisant du chloroforme, a été éliminé par chromatographie sur alumine neutre. Tous les composés sensibles à l'humidité ont été manipulés uniquement sous atmosphère sèche, en "boîte à gants". Ce fut en particulier le cas pour la préparation des solutions pour la détermination des Kc.; pour le benzaldéhyde les manipulations ont été faites sous atmosphère d'azote. L'iode "bisublimé" a subi une nouvelle sublimation et a été séché et conservé dans un dessiccateur sur P_2O_5 .

■■■■■■■■

APPENDICE II

Nombres d'ondes $\bar{\nu}_{CO}$ des composés X_1COX_2 dans les différents solvants

Composés	C_5H_{12}	C_7H_{16}	C_6H_{12}	Fréon 113	C_2Cl_4	CCl_4	CS_2	Dioxane	CH_3CN	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
CH_3COH	1735,8	1734,8	1734,1	1733,1	1731	1730,4	1728,8	1725,4	1724,6	1724,2	1724,6
CH_3COCH_3	1724,2	1722,5	1722	1721,2	1719,2	1718	1716,5	1715,3	1713,8	1712,5	1710,8
$CH_3CO C_2H_5$	1727,7	1727,3	1726,6	1725	1723,2	1722	1720,3	1717,7	1714,5	1713,1	1710,8
$CH_3COCH(CH_3)_2$	1723,9	1723,2	1722,7	1721,4	1719,5	1718,6	1716,8	1715,1	1712,9	1711,6	1709,3
$CH_3CO C(CH_3)_3$	1715,4	1714,7	1713,9	1712,5	1710,9	1709,8	1708,7	1707,1	1704,7	1703,6	1702,7
$CH_3CO C_6H_5$	1697,2	1696,1	1695,6	1694,3	1692,4	1691,2	1689,3	1688,1	1686,1	1684,9	1683,6
CH_3COOCH_3	1756,6	1755,6	1754,8	1751,9	1750	1748,2	1747	1744,7	1742,2	1739,8	1737,4
$CH_3CO OC_2H_5$	1750,8	1749,8	1749	1746	1744	1742,3	1741	1739,2	1736,2	1733,7	1731,7
$CH_3COOCH_2CH_2CH_3$	1750,7	1750	1749,1	1747	1744,8	1743	1741,5	1739,5	1735,4	1733	1730
$CH_3COOCH(CH_3)_2$	1745,9	1745,2	1744,2	1742,2	1740	1738,5	1737,1	1735	1728,7	1725,3	1723,8
$CH_3CO C_6H_5$	1776	1775	1774,2	1772,8	1770,3	1769	1768	1763,9	1761,1	1758,3	1756,3
CH_3COOH	1777,1	1776	1773,6	1773,2	1769,1	1768,1	1765,9	—	—	1758,3	1757,3
$CH_3CO SC_2H_5$	1707,8	1701	1700	1698,1	1695,9	1695,2	1693,1	1692,2	1689,8	1686,9	1685,8
$CH_3CON(CH_3)_2$	1675	1673,9	1673	1666,4	1665,5	1661,7	1661,6	1756,4	1645,3	1641,2	1634
$CH_3CON(C_2H_5)_2$	1667	1666	1665,3	1655,8	1655,8	1651,9	1651,6	1646,2	1637,6	1633,4	1627,9
$CH_3CON(C_6H_5)_2$	1695	1694	1692,9	1685,8	1685,7	1685	1681,5	1679,4	1672,4	1669,6	1661,8
$CH_3CO CN$	1731,1	1730,8	1729,8	1731,1	1728,5	1728,8	1726,1	1726,9	1728,5	1727,3	1727,8

Composés	C ₅ H ₁₂	C ₇ H ₁₆	C ₆ H ₁₂	Fréon 113	C ₂ Cl ₄	CCl ₄	CS ₂	Dioxanne	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃
CH ₂ COCl	1809,5	1809	1808,3	1809	1806,4	1806,3	1804,4	1807,3	1806,2	1802,5	1798,2
CH ₃ COBr	1815,8	1815,5	1815,1	1815,7	1813,3	1813,6	1811,4	1814	-	-	-
CH ₃ COI	1801,3	1800,7	1800,1	-	1798,5	1798,9	1796,4	-	-	-	-
CH ₃ CO- 	1691	1690,2	1689,5	1688,4	1686,2	1685,9	1684,1	1684	1683,3	1681,2	1679,4
CH ₃ CO- 	1692,5	1691,8	1691,6	1690,6	1687,7	1686,7	1684,8	1683,8	1680,6	1681,7	1678,8
CH ₃ CO- 	1795,2	1704,8	1704,2	1704,1	1702,4	1702	1700,4	1700,9	1698	1699	1695,4
CH ₃ -CO- 	1692,8	1691,9	1691,1	1690,3	1688,2	1687,4	1685,6	1684,7	1682,3	1681,3	1679,5
HCOCCl ₃	1769,6	1769,2	1768,5	-	1767	1767	1764,8	1758,8	1760,4	1763	1763,4
HCOOCH ₃	1741,9	1741	1740,2	1738,5	1735,7	1734,8	1733,3	1727,6	1726,9	1726,9	1726,2
HCOOC ₂ H ₅	1738,1	1737,3	1736,3	1734,3	1731,7	1730,9	1729,1	1723,9	1722,7	1722,3	1721,7
HCOOCH(CH ₃) ₂	1734,5	1733,3	1732,7	1730,4	1727,8	1726,5	1725,2	1720,7	1719,2	1718,5	1717,9
HCON(CH ₃) ₂	1698,8	1697,9	1697	1691,6	1689,9	1687	1686,1	1681,8	1677,5	1675,6	1672,6
HCON(C ₂ H ₅) ₂	1694,1	1693,2	1691,8	1686,2	1685	1681,7	1681	1676,6	1670,7	1667,8	1664,9
HCON(C ₆ H ₅) ₂	1710,4	1708,4	1707,5	1703,8	1702,8	1700,3	1698,5	1693,5	1688,9	1685,8	1681,3
H-CO- 	1703,6	1702,9	1702,3	1701	1699,1	1628,9	1696,6	1693,4	1691,4	1691	1690,4
H-CO- 	1708,3	1707,6	1706,8	1705,2	1703,1	1702,6	1700,9	1698	1695,2	1695,2	1694,4

Composés	C ₅ H ₁₂	C ₇ H ₁₆	C ₆ H ₁₂	Fréon 113	C ₂ Cl ₄	CCl ₄	CS ₂	Dioxanne	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃
C ₆ H ₅ COH	1714, 4	1713, 7	1713	1710, 8	1709, 8	1709, 2	1706, 7	1704, 8	1702, 8	1703	1702, 5
C ₆ H ₅ CO C ₂ H ₅	1699, 1	1698, 3	1697, 6	1696, 6	1694, 8	1694, 1	1691, 8	1690, 9	1688, 7	1687, 5	1686, 2
C ₆ H ₅ CO CH(CH ₃) ₂	1693, 6	1692, 7	1692, 1	1691, 1	1689, 8	1688, 7	1687	1686, 3	1683, 6	1682, 9	1682, 5
C ₆ H ₅ CO C ₆ H ₅	1671	1670, 4	1669, 5	1667, 9	1665, 8	1665	1663	1663	1661	1659, 4	1658, 3
C ₆ H ₅ COOH	1750	1749, 4	1748, 2	1748, 1	1744, 2	1742, 9	1740, 8	—	—	1733, 4	1732, 4
C ₆ H ₅ COO CH ₃	1735, 3	1734, 2	1733, 8	1731, 8	1730	1728, 5	1726, 9	1725, 6	1723, 4	1721, 1	1720, 5
C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	1731, 1	1729, 7	1729, 1	1726, 4	1724, 5	1722, 8	1721, 2	1719, 9	1717	1714, 2	1713, 7
C ₆ H ₅ COOC ₆ H ₅	1749, 8	1749, 1	1748, 5	1747	1745, 2	1744, 6	1741, 9	1739, 6	1737	1735, 2	1735, 2
C ₆ H ₅ CONH ₂	—	—	—	—	1697	1694, 3	1692, 2	1686, 4	1682	1681, 8	1676, 9
C ₆ H ₅ CON(CH ₃) ₂	1659, 8	1658, 2	1657, 4	1649, 7	1649, 3	1645, 2	1645	1642, 4	1633, 5	1630, 3	1625, 3
C ₆ H ₅ CO Br	1781, 8	1781, 1	1780, 4	1782, 2	1779, 4	1779, 6	1776, 5	1778, 2	1776, 9	1775	1772
C ₆ H ₅ CO CF ₃	1727	1726, 2	1725, 4	1726, 2	1723, 8	1724, 1	1721, 5	1722, 3	1721, 1	1720, 4	1720, 7
C ₆ H ₅ CO CN	1690, 5	1689, 6	—	—	1687	1687, 2	—	1687, 4	1685, 9	—	—
C ₂ H ₅ O CO CCl ₃	1773, 5	1773	1772	1771, 8	1769, 7	1769, 1	1767, 3	1765, 9	1765, 5	1764	1763, 1
C ₂ H ₅ O CO CF ₃	1792, 3	1791, 7	1791	1790, 9	1788, 9	1788, 5	1786, 6	1786, 6	1786	1784, 2	1783, 5
C ₂ H ₅ O CO CN	1753, 3	1754, 7	1754, 9	1754, 8	1752	1752	1749, 7	1751, 6	1752, 3	1749, 8	1749, 8
C ₂ H ₅ O CON(C ₂ H ₅) ₂	1711, 6	1710, 9	1710	1704, 2	1703, 5	1700	1699, 8	1698, 7	1692, 1	1687, 5	1687, 4
C ₂ H ₅ O CON(C ₆ H ₅) ₂	1729, 1	1728, 1	1727, 2	1722, 8	1721, 9	1719	1718, 3	1716, 9	1712, 3	1709, 4	1709
C ₂ H ₅ O COOC ₂ H ₅	1742, 4	1751, 9	1751	1749, 8	1747, 4	1746, 1	1745, 3	1744, 9	1745, 2	1743, 3	1742, 3
CH ₃ O CO O CH ₃	1762, 9	1762, 2	1761, 4	1760, 6	1757, 9	1756, 7	1755, 6	1755, 6	1756, 1	1753, 8	1753
CH ₃ O CO CCl ₃	1779	1778, 5	1777, 5	1777, 3	1775	1774, 7	1772, 7	1771, 2	1771, 1	1770	1769, 1
C ₆ H ₅ O CO O C ₆ H ₅	1789, 3	1788, 5	1787, 3	1784, 8	1783, 2	1782	1782	1780, 9	1778, 7	1776, 6	1775, 5
(CH ₃) ₂ N CON(CH ₃) ₂	1669, 8	1668, 7	1667, 8	1658, 8	1658, 7	1654, 7	1654	1651, 9	1642, 6	1638, 2	1627, 5
(CH ₃) ₂ N CO Cl	1753, 7	1752, 9	1751, 8	1748, 4	1746, 9	1744, 8	1743, 1	1743, 8	1740, 2	1735, 5	1731, 9
(C ₂ H ₅) ₂ N CON(C ₂ H ₅) ₂	1662, 6	1661, 4	1660, 3	1651, 4	1651, 9	1647, 5	1647, 6	1645, 7	1635, 6	1631	1621, 6
(C ₂ H ₅) ₂ N CO Cl	1750, 2	1749, 6	1748, 7	1745, 2	1744	1741, 7	1740, 3	1740, 9	1736, 6	1732, 3	1728, 1
(C ₆ H ₅) ₂ N CO Cl	1755, 9	1755	1754, 1	1750	1748, 7	1747, 9	1745, 8	1746, 2	1742, 7	1738, 3	1734, 8
C ₂ H ₅ N-CO-N-C ₂ H ₅	1667, 6	1667, 2	1666, 3	1660, 5	1659, 8	1656, 4	1657, 3	1655, 9	1649	1643, 3	1642, 3

APPENDICE III

RAPPELS STATISTIQUES (144)

Le problème est de déterminer si la variable Y est reliée à des variables X_1, X_2 et(ou) $X_3 = \sigma_1, \sigma_2$ et(ou) σ_3 indépendantes et d'exprimer quantitativement cette relation sous la forme linéaire $Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3$. Etudions d'abord le cas d'une régression linéaire simple, c'est-à-dire avec une seule variable, X_1 : $Y = B_0 + B_1X_1$. L'ordonnée à l'origine B_0 et le coefficient de régression de Y en X_1 , B_1 , se calculent par la méthode des moindres carrés qui consiste à minimiser la somme des carrés des déviations des points de coordonnées Y et X_1 par rapport à la droite de régression. On obtient :

$$B_0 = \bar{Y} - B_1\bar{X}_1$$

$$B_1 = \frac{\sum X_1 Y - N\bar{X}_1\bar{Y}}{\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2}$$

$\bar{X}_1$ et $\bar{Y}_1$ sont les moyennes arithmétiques des N valeurs X et Y . On mesure l'intensité du lien existant entre Y et X_1 à partir du coefficient de corrélation R de Y en X_1 :

$$R = (\sum X_1 Y - N\bar{X}_1\bar{Y}) \left[(\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2) (\sum Y^2 - N\bar{Y}^2) \right]^{-1/2}$$

R varie entre -1 et $+1$. Si $R = 0$, il n'existe aucune corrélation entre Y et X_1 .

Si $|R| = 1$, les points de coordonnées Y et X_1 se trouvent exactement sur la droite de régression. On peut encore tester la précision de l'équation de régression :

1° — Au moyen de la variance S'^2 (carré de l'écart-type), définie par rapport à la droite de régression, de la variable dépendante Y . Si Y est la valeur mesurée et Y' la valeur correspondante calculée à partir de l'équation de régression, cette variance S'^2 s'estime par la formule

$$S'^2 = \frac{\sum (Y - Y')^2}{N - 2}$$

ou encore

$$S'^2 = \frac{1}{N - 2} \left[\sum Y^2 - N\bar{Y}^2 - \frac{(\sum X_1 Y - N\bar{X}_1 \bar{Y})^2}{\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2} \right]$$

S'^2 constitue donc une mesure de l'écartement des points dans la direction Y autour de la droite de régression. Plus cette quantité est petite, meilleure est la précision de la relation entre Y et X_1 . On peut utiliser S'^2 pour comparer deux régressions obtenues à partir de deux séries de valeurs X_1 différentes (deux échelles σ par exemple), car la variance de Y par rapport à la moyenne $\bar{Y}$,

$$S^2 = \frac{\sum Y^2 - N\bar{Y}^2}{N - 1}$$

sera la même. La comparaison de deux variances S'^2 correspondant à des variances S^2 différentes requiert une normalisation. Celle adoptée par Taft consiste à diviser S'^2 par $\sum Y^2 / N$. Selon Taft, une corrélation est généralement bonne lorsqu'elle répond à l'inégalité $S'^2 / \sqrt{\sum Y^2 / N} \leq 0,100$.

2° - Au moyen du rapport de variances $F = V_1 / V_2$. $V_1 = B_1^2 (\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2)$ est la variance, à un degré de liberté, imputable à la cause systématique de déviation "ligne droite". $V_2 = \sum Y^2 - N\bar{Y}^2 - B_1^2 (\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2)$ est la variance, à N-2 degrés de liberté, imputable aux déviations observées par rapport à la ligne droite théorique. On conçoit qu'une variance $V_2 = 0$ correspond à une régression parfaite c'est-à-dire à $F = \infty$, tandis qu'une valeur $B_1 = 0$ ou $V_1 = 0$ correspond à une indépendance de Y vis-à-vis de X_1 , c'est-à-dire à $F = 0$. A partir des valeurs F, connaissant les degrés de liberté 1 et N-2 de chaque variance, on peut alors chiffrer, en pourcentage, à partir des tables de Snédécour, la confiance à accorder à la régression.

On peut également chiffrer la confiance à accorder aux coefficients B_0 et B_1 . En effet, ces coefficients ne sont que des estimations de paramètres idéaux β_0 et β_1 que l'on obtiendrait à partir d'un nombre $N = \infty$ de valeurs Y et X_1 . Si SB_0^2 et SB_1^2 sont les variances de B_0 et de B_1 , définies par les équations :

$$SB_0^2 = s'^2 (N-2) \left(\frac{1}{N} + \frac{X_1^2}{\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2} \right)$$

$$SB_1^2 = \frac{s'^2}{\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2}$$

les quantités $T_0 = B_0/SB_0$ et $T_1 = B_1/SB_1$ permettent d'accorder aux coefficients B_0 et B_1 , pour les $N-2$ degrés de liberté correspondant aux N valeurs de X_1 et Y , un chiffre de confiance que l'on lit dans des tables de valeurs de T .

Les régressions linéaires doubles ou triples, c'est-à-dire avec deux ou trois variables X indépendantes, se traitent de manière identique. La complexité des formules obtenues par la méthode des moindres carrés impose l'utilisation d'un ordinateur. On parle dans ces régressions multiples :

- de plan ou d'hyperplan de régression,
- de coefficients de régression partielle. B_1 est ainsi le coefficient de régression du lien partiel existant entre Y et X_1 , X_2 restant constant,
- de coefficient de corrélation multiple.

Notons que les tables de valeurs F et t doivent être lues pour 1 et $N-3$ ou $N-4$ degrés de liberté respectivement.

.....

BIBLIOGRAPHIE

- 1 — N.B. CHAPMAN et J.S. SHORTER.— *Advances in Linear Free energy relationships*. Plenum Press N.Y. 1972.
- 2 — C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK.— *Ann. Chim.*, 1970, 163.
- 3 — S. EHRENSON, R.T.C. BROWNLEE et R.W. TAFT.— *Progr. Phys. Org. Chem.*, Wiley, New-York, 1973, vol. 10, p. 1.
- 4 — M. CHARTON.— *Progr. Phys. Org. Chem.*, Wiley, New-York, 1971, vol. 8, p. 235.
- 5 — P.R. WELLS, S. EHRENSON et R.W. TAFT.— *Progr. Phys. Org. Chem.*, Wiley, New-York, 1968, vol. 6, p. 147.
- 6 — H.H. JAFFE et H.L. JAMES.— *Adv. Heterocyclic Chem.*, 1964, 3, 209.
- 7 — M. CHARTON.— *Progr. Phys. Org. Chem.*, Wiley, New-York, 1973, vol. 10, p. 81.
- 8 — R.W. TAFT.— *Steric effects in Organic Chemistry*, Wiley, New-York, 1956, p. 565.
- 9 — C.K. INGOLD.— *Structure and mechanism in Organic Chemistry*, Cornell Univ. Press., 1969.
- 10 — Voir tableau page 45 et ref. 7.
- 11 — J. LASCOMBE, M. HAURIE et M.L. JOSIEN.— *J. Chim. phys.*, 1962, 59, 87.
- 12 — C. GARRIGOU-LAGRANGE, C. de LOZE, P. BACELON, P. COMBELAS et J. DAGAUT.— *J. Chim. phys.*, 1970, 67, 1936.
- 13 — G. HERZBERG.— *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand, 1945, p. 266.
- 14 — E. FERMI.— *Z. Physik*, 1931, 71, 250.
- 15 — L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS.— *J. Chem. Soc.*, 1957, 4294.
R.N. JONES et E. SPINNER.— *Canad. J. Chem.*, 1958, 36, 1020.
- 16 — J. BELLANTANO et J.R. BARCELLO.— *Spectrochim. Acta*, 1960, 16, 1333.
- 17 — M.L. JOSIEN et C. CASTINEL.— *Bull. Soc. chim.*, 1958, 801.
J. RADDELL et M. HARRAH.— *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 1571.
T.L. BROWN.— *Spectrochim. Acta*, 1961, 18, 1615.
- 18 — L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS.— *J. Chem. Soc.*, 1958, 3465.

- 19 — Mc. LACHLAN et R.A. NYQUIST.— *Spectrochim. Acta*, 1964, 20, 1397.
- 20 — G. LUCAZEAU et A. NOVAK.— *J. Chem. Phys.*, 1970, 67, 1614.
- 21 — M. LUÇON.— Thèse 3ème cycle, Nantes (1974).
- 22 — G.I.L. JONES et N.L. OWEN.— *J. Mol. Structure*, 1973, 18, 1.
- 23 — M. OKI et H. NAKANISHI.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, 43, 2558.
- 24 — M. OKI et H. NAKANISHI.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, 44, 3144.
- 26 — M. OKI et H. NAKANISHI.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, 44, 3197.
- 27 — M. OKI et H. NAKANISHI.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, 44, 3148.
- 28 — M. OKI et H. NAKANISHI.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, 44, 3419.
- 29 — C. GARRIGOU-LAGRANGE, N. CLAVERIE, J.M. LEBAS et M.L. JOSIEN.—
J. Chim. phys., 1961, 58, 559.
- 30 — C.N.R. RAO et R. VENKATARAGHAVAN.— *Spectrochim. Acta*, 1962, 18, 1962.
- 31 — E. ORTIZ, J.F. BERTRAN et L. BALLESTER.— *Spectrochim. Acta*, 1971, 27A, 1713.
- 32 — H.N. AL JALLO et M.G. JALHOON.— *Spectrochim. Acta*, 1972, 28A, 1655.
- 33 — B. FORTUNATO, P. MIRONE, G. FINI.— *Spectrochim. Acta*, 1971, 27A, 1917.
- 34 — C.L. ANGELL, P.J. KRUEGER, R. LAUZON, L.C. LEITCH, K. NOACK,
R.J.P. SMITH et R.N. JONES.— *Spectrochim. Acta*, 1959, 11, 926.
- 35 — K. NOACK.— *Spectrochim. Acta*, 1962, 18, 697.
- 36 — H.P. FIGEYS.— *Spectrochim. Acta*, 1967, 23A, 1281.
- 37 — H. LEE et J.K. WILMHURST.— *J. Chem. Soc.*, 1965, 3590.
- 38 — J.L. PIETTE et M. RENSON.— *Spectrochim. Acta*, 1973, 29A, 285.
- 39 — B. ANTOINE, J. J. PERON, P. SAUMAGNE, R. GUILARD.— *J. Chim. phys.*, 1971,
68, 232.
- 40 — R.N. DIXON.— *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, 258.
- 41 — J.F. BERTRAN, L. BALLESTER, L. DOBRIHALOVA, N. SANCHEZ et R. ARRIETA.—
Spectrochim. Acta, 1968, 24A, 1785.
- 42 — H. LEE et J.K. WILMHURST.— *Austral. J. Chem.*, 1966, 22, 691.
- 44 — H.P. FIGEYS et J. NASIELSKI.— *Spectrochim. Acta*, 1967, 23A, 465.
- 45 — L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS.— *Trans Faraday Soc.*, 1959, 55, 14.
- 46 — M.L. JOSIEN.— *Pure Applied Chem.*, 1962, 4, 33, et ref. 11.
- 47 — H.H. FREEDMAN.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, 2454.
- 48 — C.W. YOUNG, R.B. DU VALL et N. WRIGHT.— *Analyt. Chem.*, 1951, 23, 709.
D.H. WHIFFEN.— *Spectrochim. Acta*, 1955, 7, 253.
- 49 — M. BERTHELOT et G. GUIHENEUF.— A paraître.

- 50 — A.J. COLLINGS et K.J. MORGAN.— J. Chem. Soc., 1963, 3437.
- 51 — K.J. MORGAN et N. UNWIN.— J. Chem. Soc. (B), 1967, 1336.
- 52 — H.W. THOMPSON, D.A. JAMESON.— Spectrochim. Acta, 1958, 13, 236.
- 53 — T.L. BROWN, J.F. REGAN, R.O. SCHUETZ et J. STERNBERG.— J. Phys. Chem., 1959, 63, 1324.
- 54 — S.A. FRANCIS.— J. Chem. Phys., 1951, 19, 942.
- 55 — J. FRUWERT, J. GALLI, G. GEISELER.— Spectrochim. Acta, 1971, 27A, 1279.
- 56 — H.W. THOMPSON, R.W. NEEDHAM et D. JAMESON.— Spectrochim. Acta, 1957, 9, 208.
- 57 — R.N. JONES, W.F. FORBES et W.A. MUELLER.— Canad. J. Chem., 1957, 35, 504.
- 58 — M.J.S. DEWAR et P.J. GRISDALE.— J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 3539, 3548.
— F.W. BAKER, R.C. PARISH et L.M. STOCK.— J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5677.
- 59 — A. STREITWIESER.— Molecular orbital theory for Organic chemist, Wiley, New-York, 1961.
- 60 — J.N. MURRELL, S.F.A. KETTLE et J.M. TEDDER.— Valence Theory, Wiley, New-York, 1965, p. 307.
- 61 — J.N. MURRELL et D.R. WILLIAMS.— Proc. Roy. Soc., 1966, 291, 224.
— M. GODFREY.— J. Chem. Soc. (B), 1967, 799 ; 1968, 751.
- 62 — R.T.C. BROWNLEE, R.E.J. HUTCHINSON, A.R. KATRITZKY, T.T. TIDWELL et R.D. TOPSON.— J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 1757.
- 63 — M.J.S. DEWAR.— Hyperconjugaison, Ronald Press, New-York, 1962, ch.6.
- 64 — J.O. HALFORD.— J. Chem. Phys., 1956, 24, 830.
- 65 — R.W. KILB, C.C. LIN et E.B. WILSON.— J. Chem. Phys., 1957, 26, 1695.
- 66 — K.M. SINNOTT.— J. Chem. Phys., 1961, 34, 851.
- 67 — L. PIERCE et L.C. KRISHER.— J. Chem. Phys., 1959, 31, 375.
- 68 — M.T. FOREL et M. FOUASSIER.— J. Chim. Phys., 1970, 67, 1133.
- 69 — R.E. DAVIS et D.J. GROSSE.— Tétrahédon, 1970, 26, 1171.
- 70 — C. GARRIGOU-LAGRANGE et M.T. FOREL.— J. chim. phys., 1971, 68, 1329.
- 71 — J. OVEREND et J.R. SHERRER.— Spectrochim. Acta, 1960, 16, 773.
- 72 — S. BRATOZ et S. BESNAINO.— J. Chem. Phys., 1961, 34, 1142.
- 73 — D. PELTIER, A. PICHEVIN, P. DIZABO et M.L. JOSIEN.— Compt. rend., 1959, 248, 1148.
- 74 — D. COOK.— Canad. J. Chem., 1961, 39, 31.
- 75 — A.D. WALSH.— Trans. Faraday Soc., 1946, 22, 561.
- 76 — K.E. KAGARISE.— J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 1377.
- 77 — M. LILER.— Spectrochim. Acta, 1967, 23A, 139.
- 78 — C. LAURENCE.— Thèse, Nantes, 1970.

- 79 — H.E. HALLAM et T.C. RAY.— *Nature*, 1961, 189, 915.
- 80 — G.L. CALDOW et H.W. THOMPSON.— *Proc. Roy. Soc.* 1962, 268A, 89
J. LASCOMBE.— Thèse, Bordeaux, 1960.
- 81 — S. BESNAÏNOU, R. PRAT et S. BRATOZ.— *Compt. Rend.*, 1961, 2874.
- 82 — G.H. BARROW.— *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 2008.
- 83 — O. EXNER et M. HORAK.— *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1959, 24, 968.
- 84 — R.W. TAFT.— *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, 1805.
- 85 — F. ZUCCARELLO, S. TRAVATO et S. MILLEFIORT.— *Z. phys. Chem.*, 1972, 79, 103.
G. MONTAUDO, F. FINOCCHIARO et P. MARAVIGNA.— *J. Amer. Soc.*, 1971, 93, 4214.
- 86 — W.J. HEHRE, L. RADOM et J.A. POPLÉ.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 1496.
- 87 — G. MICHEL et N. RENSON.— *Spectrochim. Acta*, 1967, 23A, 1435.
- 88 — M. CHARTON.— *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 1222.
- 89 — O. EXNER, M. HORAK et J. PLIVA.— *Chem. Ind.*, 1958, 1174.
- 90 — D.G. SULLIVAN et P.W. SADLER.— *J. Chem. Soc.*, 1957, 4144.
- 91 — N. UNWIN et K.J. MORGAN.— *J. Chem. Soc.(B)*, 1968, 880.
- 92 — J.E. DUBOIS et A. MASSAT.— *Chem. Comm.*, 1968, 778.
- 93 — Corrélation établie par Charton (ref. 4), à partir des valeurs de KIRMANN et coll.
Bull. Soc. Chim., 1954, 1466.
- 94 — C.D. RITCHIE et W.F. SAGER.— *Progr. Phys. Org. Chem.*, Wiley, New-York, 1966, vol. 2, 323.
- 95 — R.W. TAFT et I.C. LEWIS.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, 2436.
- 96 — O. EXNER.— *Coll. Czech. Chem., Comm.*, 1966, 31, 65.
- 97 — C.G. SWAIN et E.C. LUPTON.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4328.
- 98 — C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK.— *Bull. Soc. Chim.*, 1971, 3874.
- 99 — L.J. BELLAMY.— *Advances in infrared group frequencies*, Methuen, New-York, 1968, p. 153.
- 100 — C.D. SCHMULBACH et R.S. DRAGO.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, 4484.
- 101 — B.P. SUSZ et R. WEBER.— *Helv. Chim. Acta*, 1970, 53, 2085.
- 102 — N.J. ROSE et R.S. DRAGO.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 81, 6138.
- 103 — D. CROS et P. VIALLET.— *J. Chim. Phys.*, 1970, 67, 458.
- 104 — K. CONROW, G.D. JOHNSON et R.E. BOWEN.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 1025.
- 105 — R. FOSTER.— *Organic charge transfert complexes*, Academic Press, New-York, 1968, p. 167.
- 106 — R.S. DRAGO, R.L. CARLSON, N.J. ROSE et D.A. WENZ.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, 83, 3572.

- 107 — L. BELLON et L. ABBOUD.— Ann. Chim., 1970, 5, 63.
- 108 — M.H. DUCOIN, G. GUIHENEUF, B. WOJTKOWIAK.— J. Chim. phys., 1974, 71, 448.
- 109 — G. GUIHENEUF, M.H. DUCOIN, C. LAURENCE.— J. Chem. Soc., Perk. II, 1974, à paraître.
- 110 — M.H. DUCOIN, G. GUIHENEUF, B. WOJTKOWIAK.— Compt. Rend., 1974, 278, 203.
- 111 — E. AUGDAHL et P. KLABOE.— Acta Chem. Scand., 1962, 1637.
- 112 — J. FOSTER et M. GOLDSTEIN.— Spectrochim. Acta, 1968, 24A, 807.
- 113 — K.S. BHASKAR, S.N. BHAT, A.S.N. MURTHY et S.N.R. RAO.— Trans. Faraday Soc., 1966, 788.
- 114 — R.L. CARLSON et R.S. DRAGO.— J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 2320.
- 115 — I.G. MURGULESCU, V.E. SAKIM et A. GREFF.— Proc. Inter. Sym. Mol. Struct., Tokyo, 1962.
- 116 — R.L. MIDDAGH, R.S. DRAGO et J. NIEDZIELSKI.— J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 388.
- 117 — D. WOBSCHELL et D.A. NORTON.— J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 3559.
- 118 — H. YAMADA et K. KOZIMA.— J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 1543.
- 119 — W.K. PLUCKNETT et H.L. RICHARDS.— J. Chem. and Eng. Data, 1963, 8, 2781.
- 120 — M. CHARTON.— J. Org. Chem., 1966, 31, 2991.
- 121 — M.H. DUCOIN, G. GUIHENEUF.— Résultats non publiés.
- 122 — V. GUTMANN.— Coordination chemistry in non aqueous Solutions, Springer verlag, 1968.
- 123 — E.M. ARNETT, R.P. QUIRK et J.W. LARSEN.— J. Amer. Chem. Soc., 1970, 22, 3977.
- 124 — G. OLOFSSON.— Acta Chem. Scand., 1968, 22, 377.
- 125 — N.D. JOESTEN et R.S. DRAGO.— J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 3817.
- 126 — T. GRAMSTAD et W.J. FUGLEVIK.— Acta Chem. Scand., 1962, 16, 1369.
- 127 — T. GRAMSTAD.— Spectrochim. Acta, 1963, 19, 497.
- 128 — D. NEERINCK, A. VAN AUGENHAEGE et L. LAMBERTS.— Ann. Chim., 1969, 4, 43.
- 129 — H. FRITZCHE.— Spectrochim. Acta, 1965, 21, 799.
- 130 — L.J. BELLAMY et R.J. PACE.— Spectrochim. Acta, 1971, 27A, 705.
- 131 — D. COOK.— J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 49.
- 132 — A.W. BAKER et G. HARRIS.— J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 1923.
- 133 — L.J. BELLAMY et R.J. PACE.— Spectrochim. Acta, 1963, 19, 1831.
- 134 — J. PITHA et R.N. JONES.— National Research Council of Canada. Bull. n° 11, 12, 13.

- 135 — R.W. TAFT.— J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 4231.
- 136 — L.J. JACKMAN et D.P. KELLY.— J. Chem.Soc., 1970, 102.
- 137 — R.N. JONES et C. SANDORFY.— Chemical applications of spectroscopy,
Interscience, New-York, 1956, p. 482.
L.J. BELLAMY.— J. Chem. Soc., 1955, 4221.
- 138 — L.A. COHEN et S. TAKAHASHI.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 443.
- 139 — A.J. COLLINGS, P.F. JACKSON et K.J. MORGAN.— J. Chem. Soc. (B), 1970,
851.
- 140 — B. WLADISLAW, R. RITTNER et H. VIERTLER.— J. Chem. Soc., 1971, 1859.
- 141 — Tables of wavenumbers for the calibration of infrared spectroscopy, I.U.P.A.C.,
Butterworths, Londres, 1961.
- 142 — D.A. RAMSAY.— J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 72.
- 143 — A. ANGOT.— Compléments de mathématiques, Masson, Paris, 1972, p. 789.
- 144 — H.A. LAITINEN.— Chemical analysis, Mc Graw-Hill, New-York, 1960.
A. VESSEREAU.— Méthodes statistiques en biologie et en agronomie, J.B. Baillière
et fils, Paris, 1948.

■■■■■■■■■■

